# LA

# GAZZETTA CHIMICA

# ITALIANA

---

ANNO XLVI - VOLUME XLVI - 1916

**PARTE PRIMA**

---

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
**Via Panisperna, 89**

# INDICE DEL VOLUME XLVI

## PARTE PRIMA

### FASCICOLO I.

(Pubblicato il 18 gennaio 1915).



### FASCICOLO II.

(Pubblicato il 18 febbraio 1916).

## FASCICOLO III.

(Pubblicato il 18 marzo 1915).



## FASCICOLO IV e V.

(Pubblicato il 18 aprile-maggio 1916).

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 18 giugno 1916).

# GAZZETTA CHIMICA ITALIANA


## Per la costituzione degli acidi fulminurici.
## Sull'acido metafulminurico.
### Nota VIII. (1) di C. ULPIANI.


(Giunta il 10 Ottobre 1915).


Come è noto, i fulminati dei metalli pesanti non si sciolgono negli acidi diluiti, mentre cogli acidi concentrati o cogli acidi diluiti a caldo si decompongono con formazione dei rispettivi sali di idrossilamina secondo l'equazione :

$$CNOHg + 2HCl + 2H^2O = NH^3O.HCl + H.COOH + HgCl$$

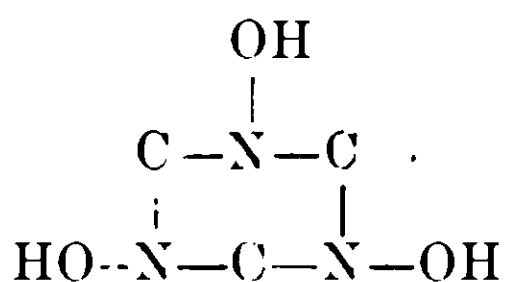
In condizioni speciali, ossia, in assenza d'acqua, facendo reagire l'HCl secco sul fulminato mercurico secco mantenuto sotto etere assoluto e freddo, l'Ehremberg (2) ha potuto attaccare il fulminato mercurico senza formazione d'idrossilamina ma in queste condizioni egli non ha potuto nè identificare e nemmeno isolare i prodotti immediati della reazione: ha soltanto ottenuto l'acido isofulminurico, composto, che sembra essere una delle ultime forme stabili, a cui tende l'acido fulminurico nella lunga serie delle sue trasformazioni.

Più fortunato è stato lo Scholvien (3) che contemporaneamente (1884) all'Ehremberg studiò l'azione dell'acido solforico diluito sulla soluzione acquosa di fulminato sodico. Se tale soluzione viene estratta con etere immediatamente dopo l'azione dell'$H_2SO_4$ e se subito si sbatte l'etere con una soluzione di nitrato d'argento, si ha formazione di un precipitato bianco di fulminato d'argento. Con ciò lo Scholvien dimostrava che l'acido solforico agendo sul fulminato sodico ne libera l'acido fulminico e che questo acido può esistere per alcuni minuti nella sua soluzione acquosa. Se invece dopo aver trattato la soluzione di fulminato sodico con acido solforico si aspet-

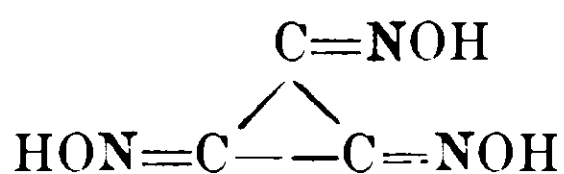
(1) Gazz. Chim. XLII (I). Nota VII.
(2) Journ. f. pr. Ch. XXX, 36.
(3) Journ. f. pr. Ch. XXXII, 461.

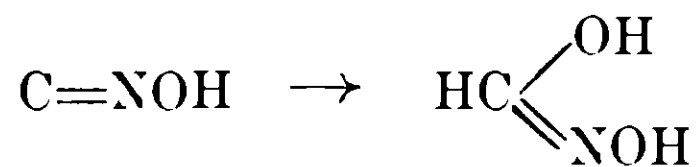
tano dieci minuti e poi si estrae con etere, allora non si ha più acido fulminico e distillando cautamente l'etere si ottengono cristallizzati i due prodotti della sua polimerizzazione ossia l'acido isocianurico e l'acido isocianilico. A questi due prodotti lo Scholvien assegnò la formula grezza $C^3N^3O^3H^3$ ma non assegnò alcuna formola di struttura.

Più tardi, nel 1894, nella sua memoria sul Carbonio bivalente il Nef (1) su considerazioni puramente teoriche, riteneva essere in alto grado verosimile che l'acido isocianurico di Scholvien (acido metafulminurico) fosse la Carbilossima polimerizzata, con la seguente costituzione :

```
          OH
          |
      C —N— C
      |       |
HO--N—C—N—OH
```

nella quale è mantenuta la bivalenza del Carbonio, già dimostrata per la Carbilossima.

Nel 1907 Palazzo e Tamburrello (2) trovano giustamente censurabile la formola data dal Nef all'acido metafulminuurico di Scholvien, perchè in questa formola la trimerizzazione si fa a spese del doppio legame fra C ed N della carbilossima >C=NOH e non a spese delle due valenze libere o latenti del Carbonio, ed emettono l'idea che si potrebbe dare la prevalenza alla seguente formola :

```
            C=NOH
           /  \
HON=C———C=NOH
```

Inoltre in base al concetto teorico, che l'acido fulminico possa in seno all'acqua esistere sotto la forma d'acido formidrossimmico

```
                        OH
C=NOH   →   HC<
                        NOH
```

e in base alle analisi dello Scholvien per cui questo autore assegna all'acido in parola la formola $C^3N^3O^3H^3 + 3H^2O$, considerano questo acido come un prodotto di polimerizzazione non dell'acido fulminico ma dell'acido formidrossimmico.

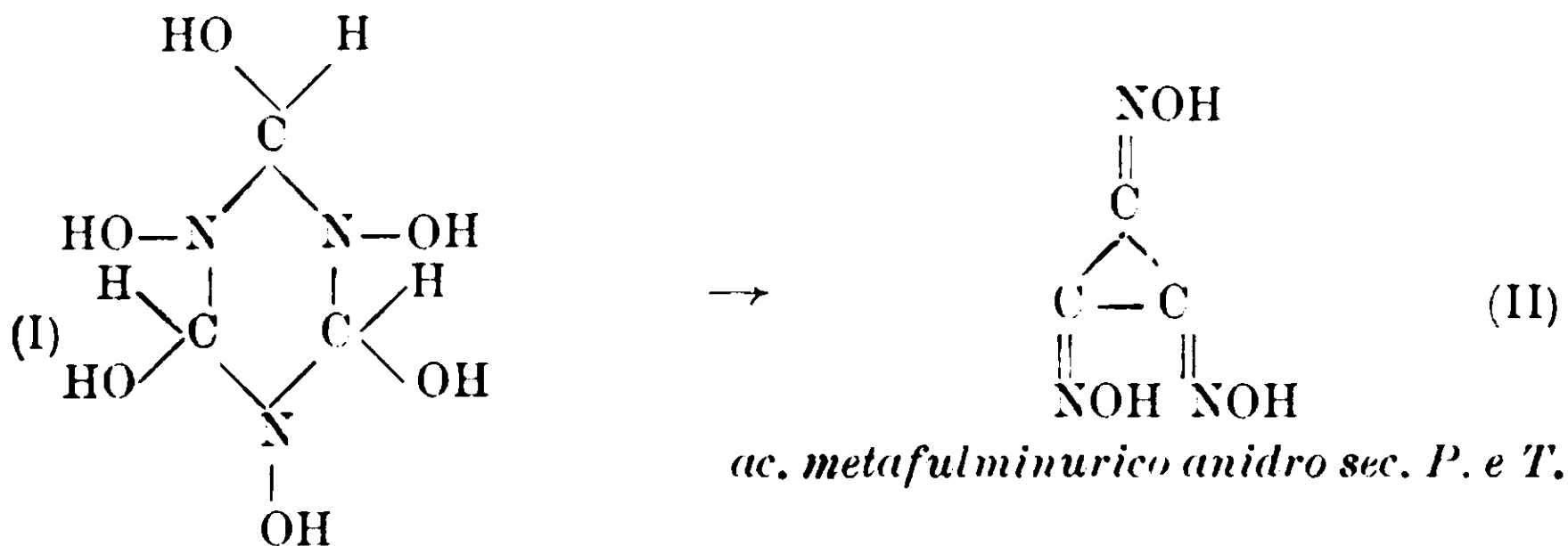
(1) Lieb. Ann. 280, pag. 316.
(2) Gazz. Chim. XXXVII (I) pag. 1.

```
        HO    H
          \  /
           C
          / \
   HO—N       N—OH
    H  |      |  H
(I)   >C      C<
   HO   \    /  OH
          N
          |
          OH
```

*ac. metafulminurico idrato sec. P. e T.*

→

```
         NOH
          ||
          C
         / \
        C — C        (II)
        ||   ||
       NOH  NOH
```

*ac. metafulminurico anidro sec. P. e T.*

Nel prodotto (I) le tre molecole di acqua di cristallizzazione ammesse dallo Scholvien sarebbero invece di costituzione. Il prodotto (I) si trasformerebbe nel (II) per la semplice permanenza nel vuoto su acido solforico.

Nel 1909 Wieland ed Hess [1] dimostrano la insussistenza di queste formule.

Di fronte a Palazzo e Tamburreilo escludono la formola basata su una polimerizzazione dell'acido formidrossimico, avendo già dimostrato con tutta sicurezza che l'acido fulminico esiste come tale non solo in soluzione acquosa ma anche allo stato di gas. Inoltre, secondo Wieland ed Hess la disidratazione di un simile polimero, quale è ammessa da Palazzo e Tamburrello non è sostenibile e parlano contro di essa il punto di fusione della mescolanza delle due sostanze (92°) e la facilità con cui l'acido disidratato (p. fus. 106°) per semplice soluzione nell'acqua calda lascia cristallizzare l'acido fondente a 86° — fenomeni inesplicabili data la profonda differenza strutturale delle due formole.

Di fronte al Nef, mentre Wieland ed Hess trovano le ragioni in base alle quali egli probabilmente costruì la sua strana formula dell'acido metafulminurico, d'altra parte pongono in evidenza le relazioni fra il lavoro sperimentale di Scholvien e quello di Nef sulla polimerizzazione dell'acido fulminico — relazioni che allo stesso Nef erano sfuggite.

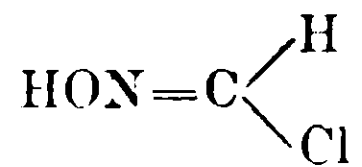
Bisogna qui ricordare che furono soprattutto i suoi studi sulla costituzione dell'acido fulminico e sulla sua polimerizzazione, quelli che costituirono il campo, da cui il chimico americano prese le mosse

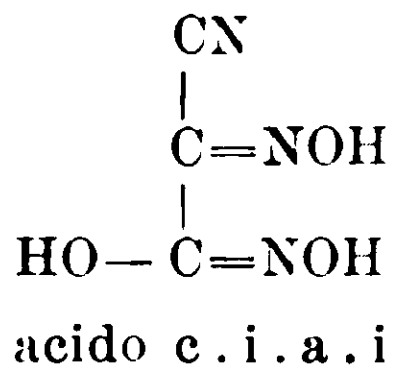
(1) Ber. XLII. 1366.

per abbattere la teoria della metalepsi in chimica organica e che a lui fornirono i modelli più concreti per formulare il suo pensiero rivoluzionario. Da oltre cinquant'anni ossia dal 1839 in cui il Dumas l'aveva annunciata, dominava in chimica organica la teoria dei radicali secondo la quale la molecola di un composto organico era da paragonarsi ad un sistema planetario in cui gli atomi o i gruppi atomici (radicali) erano insieme avvinti dell'affinità. Ogni reazione chimica, escluse le ioniche, si compieva per via della sostituzione di un atomo o di un radicale con un altro, inquantochè un pianeta usciva dal sistema rimpiazzato da un altro, dando luogo ad un nuovo equilibrio meccanico o molecola, che poteva differire dalla precedente più o meno a seconda che il nuovo gruppo sostituente differiva più o meno dal primo. Contro questa teoria che si era sostituita alla teoria elettrochimica del Berzelius, il Nef oppose la sua teoria dell'addizione.

La valenza del Carbonio, secondo Nef, non è costante e ogni composto di Carbonio subisce un processo parziale di dissociazione per cui passa dalla forma tetravalente alla bivalente. In ogni sistema si stabilisce un determinato equilibrio fra le molecole a Carbonio tetravalente sature indissociate e quindi inerti ed incapaci di reagire, e quelle a Carbonio bivalente nelle quali risiede la facoltà di reagire di un sistema. Maggiore è il numero delle molecole dissociate di fronte a quelle non dissociate e maggiore diventa l'attività chimica del sistema, inquantochè le molecole dissociate tendono a saturare le loro valenze libere o riunendosi fra loro (polimerizzazione) o combinandosi con altri gruppi dissociati per formare nuovi aggruppamenti atomici generalmente labili e quindi capaci di ulteriori assestamenti. La genesi di una nuova molecola organica presuppone sempre, secondo la teoria di Nef, una pregressa associazione di gruppi atomici non saturi a valenze libere.

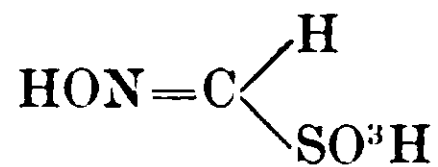
Nella chimica dell'acido fulminico, ripeto, il Nef trovò le basi più solide per la sua teoria. La formula di carbilossima $C=NOH$ da lui proposta per l'acido fulminico è ancora universalmente accettata ed è stato parimenti riconosciuto esatto il concetto fondamentale del Nef, che spiega tutta la chimica dell'acido fulminico colle proprietà addizionali delle due valenze libere nella carbilossima. Facendo agire l'HCl sulla soluzione acquosa del fulminato sodico ed estraendo coll'etere, il Nef ottenne nell'estratto etereo la formil-cloridossima

$$HON{=}C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$$

sostanza esplosiva che egli potè isolare, cristallizzare ed analizzare. Facendo poi agire sulla soluzione eterea della formil-cloridossima l'ammoniaca egli ottenne il sale ammonico dell'acido ciano–isonitroso-aceto-idrossammico

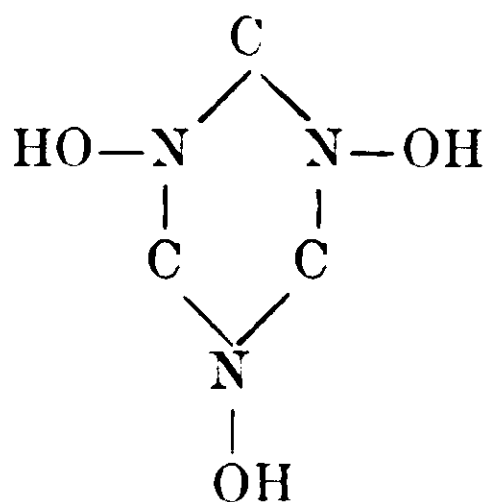
$$\begin{array}{r}CN\\ |\\ C{=}NOH\\ |\\ HO-C{=}NOH\end{array}$$

acido c . i . a . i

dal quale acidificando ed estraendo con etere isolò l'acido. In tal modo, isolando cioè la formil–cloridossima e l'acido c . i . a . i. il Nef illustrò con precisione l'azione dell'HCl sul fulminato sodico.

Dove errò il Nef fu nell'aver voluto applicare l'esperienza acquisita nel suo lavoro alla interpretazione dei risultati di Scholvien. Poichè egli nella azione dell'acido cloridrico sulla soluzione di fulminato sodico e colla successiva estrazione con etere otteneva nell'etere di estrazione la formil-cloridossima, suppose, che nell'analoga azione dell'acido solforico sulla soluzione di fulminato sodico, quale fu condotta dallo Scholvien, dovesse formarsi e passare nell'etere la formil-sulfatossima

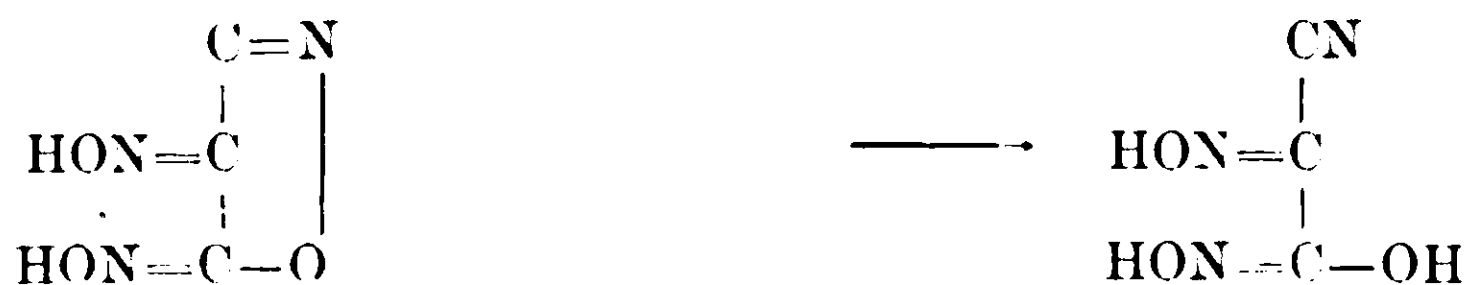
$$HON{=}C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown SO^3H\end{smallmatrix}$$

Invece ciò non accade. Mentre nel procedimento operatorio del Nef l'etere di estrazione contiene cloro proporzionalmente alla formil-cloridossima contenuta, l' etere di estrazione nel procedimento di Scholvien non contiene traccia di acido solforico e quindi di formil-sulfatossima: questo etere contiene soltanto i prodotti della polimerizzazione dell'acido fulminico.

Non solo. Speculando sui risultati sperimentali dello Scholvien il Nef è indotto ad assegnare all' acido metafulminurico la formula

```
         C
        / \
HO—N       N—OH
   |       |
   C       C
    \     /
       N
       |
       OH
```

in cui i tre carboni rimangono bivalenti, in cui cioè ad affettuare la polimerizzazione non entrano in gioco le valenze libere del carbonio. Lo Scholvien invero aveva descritto l'ac. metafulminurico come velenoso e per la distillazione dell'etere di estrazione raccomanda un apparecchio speciale, perchè i vapori non vadano nell'ambiente con danno dell'operatore ed inoltre lo aveva descritto come esplosivo inquantochè egli narra come facendo il punto di fusione del suo acido (anidro) nulla notò fino a 105° ma a 106° ebbe una violenta esplosione che mandò in pezzi il termometro e il bagno dell'apparecchio. Queste due proprietà, la velenosità e l'esplosività, sono nella dottrina di Nef, proprietà caratteristiche dei composti a carbonio bivalente e fu certamente in base a queste due proprietà che egli emise per il polimero di Scholvien una così bizzarra formola di struttura. Orbene queste due pretese proprietà dell'acido metafulminurico sono affatto insussistenti. Io, pur avendo molte volte ripetuta la preparazione dello Scholvien senza le grandi precauzioni da lui consigliate, non ho mai sofferto le gravi cefalee, capogiri ecc., lamentati dallo Scholvien e il Wieland ha dimostrato (ed io posso confermare in modo assoluto le sue osservazioni) che facendo il punto di fusione dell'acido metafulminurico essiccato non si ha alcuna esplosione. Cadono quindi i dati di fatto che sulla fede di Scholvien, servirono al Nef di base per la sua formola dell'acido metafulminurico.

Il merito principale del lavoro di Wieland ed Hess è stato quello d'aver posto in relazione il lavoro sperimentale dello Scholvien (azione dell'acido solforico sul fulminato sodico) col lavoro sperimentale di Nef (azione dell'acido cloridrico sul fulminato sodico) e precisamente, d'aver dimostrato che l'acido c.i.a.i di Nef. è un prodotto di isomerizzazione dell'acido metafulminurico di Scholvien. Facendo agire 1 eq. di NaOH sull'acido metafulminurico Wieland ed Hess lo hanno trasformato quantitativamente in acido c.i.a.i. Dai sali sodico ed ammonico dell'acido metafulminurico non si riottiene più

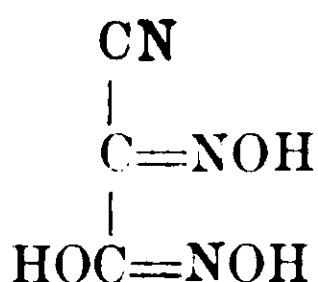
l'acido metafulminurico ma l'acido c . i . a . i. Tale istantanea trasformazione di un acido nell'altro che si ha per la semplice salificazione implica uno stretto rapporto fra le loro strutture e questo rapporto sarebbe quello determinato dall'apertura, per opera degli alcali, del nucleo isoxazolonico

```
        C=N                                 CN
        |  |                                |
 HON=C  |              ———→         HON=C
        |  |                                |
 HON=C—O                            HON=C—OH
```

Nel presente lavoro si porrà in evidenza, che tale trasformazione dell'acido metafulminurico nell'acido c . i. a . i non avviene soltanto per azione degli alcali ma per evoluzione spontanea. L'acido metafulminurico ha un'esistenza breve: esso non può in alcun modo essere conservato nè allo stato solido (idrato o anidro-in essicatore, in vaso chiuso, all'aperto) nè in soluzione (acquosa, alcoolica, eterea, acetonica). In qualunque modo esso si mantenga, dopo alcune ore o giorni o mesi esso si troverà completamente trasformato. Questa trasformazione è grandemente accelerata dal calore e dagli alcali ma si compie necessariamente, sia nel cristallo, che nella sua soluzione e si compie spontaneamente — senza bisogno di alcuna energia esterna. La 1ª tappa cui giunge l'acido metafulminurico nella sua evoluzione è l'acido ciano-isonitroso-aceto-idrossammico (ac. c.i.a.i) e, conservato in essiccatore, esso si ferma in questa tappa senza andare più oltre almeno in misura apprezzabile, ma conservato in altre condizioni la sua evoluzione prosegue. Così, mantenuto allo stato solido in vaso chiuso e paraffinato o in vaso aperto per poche settimane l'acido metafulminurico si ritrova completamente trasformato in acido isofulminurico.

Ciò che qui importa far rilevare è che nelle proprietà chimiche e fisiche dell'ac . c . i . a . i vi sono notevoli discrepanze fra Nef, Wieland ed Hess e me.

Così il punto di fusione per l'acido idrato con 3 molecole d'acqua di cristallizzazione da me ottenuto non è un vero punto di fusione: la sostanza comincia a rammollirsi verso i 50° come se si sciogliesse nella sua acqua di cristallizzazione. La forma anidra fonde a 105° con decomposizione. Invece secondo Nef e Wieland ed Hess l'acido c. i. a. i (gli a. non distinguono una forma idrata e una ani-

dra) fonde a 117-118°. Così pure la soluzione del mio acido anche concentrata non precipita immediatamente con nitrato d'argento, ma rimane perfettamente limpida ed incolore all'aggiunta del reattivo: solo dopo circa un quarto d'ora incomincia ad intorbidare e ad ingiallire mentre a poco a poco si concretano grumetti dapprima gialli poi aranci, poi rossi i quali dopo circa 6 ore si raccolgono in forma di un precipitato colloidale di un intenso colore rosso scarlatto. Questo comportamento col nitrato d'argento è caratteristico dell' acido c. i. a. i e lo differenzia nettamente dall'acido metalfuminurico, la cui soluzione precipita immediatamente con nitrato d'argento, dando subito un precipitato colloidale rosso-scarlatto, identico, all'apparenza, a quello dell'ac. c. i. a. i. Invece Nef e Wieland ed Hess descrivono il sale di Ag. dell'acido c. i. a. i come cristallino (prismi) e giallo.

Queste ed altre discrepanze mi avevano perfino sulle prime fatto dubitare che l'acido ottenuto da Nef nell'azione dell'ammoniaca sulla formil–cloridrossima e da Wieland ed Hess per azione di un equivalente di soda sull'acido metafulminurico fossero differenti da quello ottenuto da me per trasformazione spontanea dell' ac. metafulminurico ed io ho istituito ricerche speciali per dimostrare che al mio acido spettava effettivamente la costituzione d'ac. ciano-isonitroso-aceto-idrossammico. Tale dimostrazione fu da me raggiunta colla preparazione di un derivato triacetilico del mio acido che dimostra in esso la presenza di tre OH, colla facile formazione da esso. per aziono di $NH^3$ e di $NH^2OH$. di ammidine e di amidossine che dimostrano in esso la presenza del gruppo CN e soprattutto, colla formazione da esso, per azione del nitrato sodico, di acido ciano-isonitroso-acetico che dimostra la presenza di un gruppo acido idrossammico. Evidentemente un composto della formola grezza $C^3N^3O^3H^3$, che si genera per trimerizzazione dell' acido fulminico, che ha tre ossidrili, un gruppo CN e un gruppo HOC=NOH non può avere che la seguente costituzione.

In seguito però, ripetendo la preparazione secondo Nef e secondo Wieland ed Hess, dovetti convincermi della identità dei tre

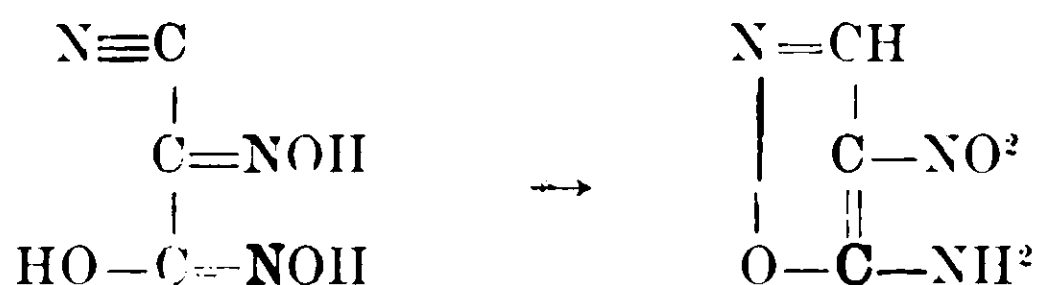
acidi e potetti spiegare le sopracitate discrepanze in base al seguente comportamento dell'acido c. i. a. i.

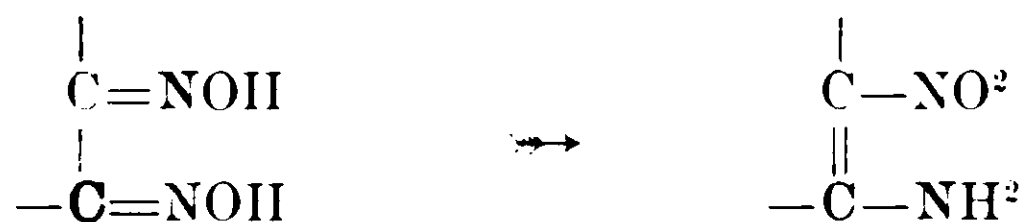
L'evoluzione dell'acido metafulmlnurico non si arresta all'acido c. i. a. i, perchè anche l'acido c. i. a. i. si trasforma in diverse direzioni a seconda delle diverse condizioni in cui si conserva. Solo in essiccatore l'acido c. i. a. i è stabile perdendo le tre molecole d'acqua di cristallizzazione ed assumendo la forma anidra a p. fus. 105° cosichè, se si mette acido metafulminurico idrato (86°) in essiccatore prima perderà in pochi giorni le sue due molecole d'acqua e diventerà acido metafulminurico anidro (102°) poi a poco a poco in circa quattro mesi si trasformerà in acido c. i. a. i anidro (105°) rimanendo stabile in questa forma (almeno per un anno e mezzo). In tutte le altre condizioni l'acido c. i. a. i si trasforma e la sua trasformazione avviene anche allo stato solido spontaneamente senza bisogno di riscaldamento o di altra energia esterna. E questa tendenza a trasformarsi dell'acido c. i. a. i che spiega le discrepanze nella descrizione delle proprietà di esso secondo i vari autori. Molto probabilmente il punto di fusione e la reazione del nitrato d'argento sono state fatte dai sopracitati autori sopra un acido c. i. a. i non subito appena preparato ma dopo alcune settimane dalla sua preparazione e purificazione, quando cioè la sua trasformazione era già avviata (V. Cap. II).

Le trasformazioni dell'acido c. i. a. i avvengono in 3 direzioni diverse.

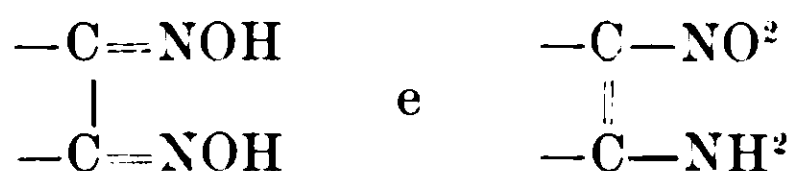
I. — Mantenuto in soluzione sia nell'acqua che nei solventi organici esso si trasforma in uno sciroppo incristallizzabile (acido fulminurico sciropposo di Ehremberg) insolubile in etere che ancora non ho potuto purificare ed il cui studio è ancora in corso. Questa trasformazione sembra avvenire più rapidamente nei solventi organici (alcool, etere, acetone) che non nell'acqua e molto più rapidamente nell'acqua bollente che nella fredda. Una soluzione acquosa di acido metafulminurico, d'inverno, soltanto dopo quattro mesi non ha dato più traccia di precipitato rosso-scarlatto indizio della presenza di acido metafulminurico: invece dopo circa un'ora di ebollizione nell'acqua l'acido metafulminurico è completamente trasformato e un saggio di esso precipita immediatamenie in bianco con $AgNO^3$. Se ora questa soluzione viene estratta ripetutamente con etere per allontanarne eventuali sostanze che siano solubili nell'etere come l'acido metafulminurico, l'acido isofulminurico ec. e poi evaporata prima a

bagno maria e poi nel vuoto si ha come residuo questo acido sciropposo.

II. — La forma anidra dell' ac. c . i . a . i (Vedi Cap. III. della P. Sperimentale) riscaldata per circa 30 minuti alla temperatura di 70° si trasforma in α-amido-β-nitro-isoxazol, sostanza fondente a 247° e già da me ottenuta e descritta fra i prodotti che si hanno dalla demolizione con acqua bollente della diamide furoxan-dicarbonica [1]. La isomerizzazione adunque dell'acido c . i . a . i riscaldata a 70° allo stato anidro si compie secondo il seguente schema.

Mentre l'acido c . i . a . i dà ammidine e amidossime con $NH^3$ e $NH^2OH$ (presenza di un gruppo HO—C′=NOH), e dà un derivato triacetilico (presenza di gruppi ossidrilici), e dà un sale biammonico (presenza di H ionici) il nuovo prodotto fondente a 247° non possiede più nè CN, nè HO—C=NOH, nè OH, nè H ionico e solo assegnandogli la formola di α-amido-β-nitro-isoxazol si può dare un'espressione strutturistica a questo prodotto della trasformazione. Bisogna cioè ammettere, che nel riscaldamento i due =NOH tendano a reagire in questo senso

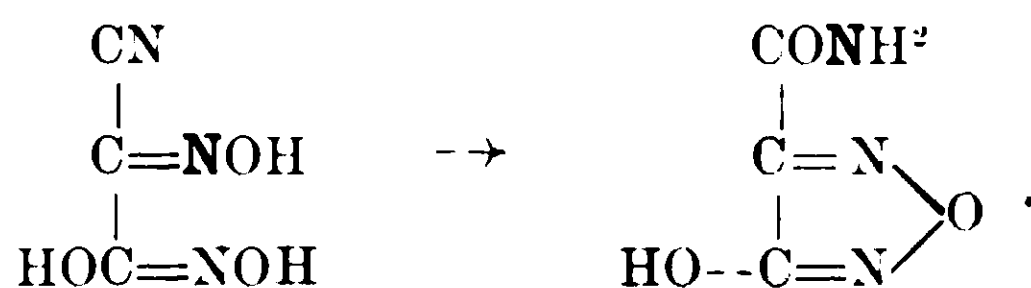
$$\begin{array}{l} \vert \\ C{=}NOH \\ \vert \\ -C{=}NOH \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \vert \\ C-NO^2 \\ \Vert \\ -C-NH^2 \end{array}$$

e che secondariamente si abbia la chiusura del nucleo isoxazolico. Che effettivamente si formi un gruppo amidogeno è dimostrato dal fatto, che con l'azione della barite il 247° perde $^1/_3$ del suo N sotto forma di $NH^3$ con formazione di un corpo fondente a 125° della formula $C^3N^2O^4H^2$ e che questo amidogeno abbia la posizione α nel nucleo è dimostrato dal fatto, che il 247° si trova fra i prodotti della demolizione della diamide furoxan-dicarbonica. La spiegazione di questa interessante trasformazione molecolare può essere trovata nel fatto che dei due aggruppamenti:

[1] Nota V. Gazz. Chim. XLII (1).

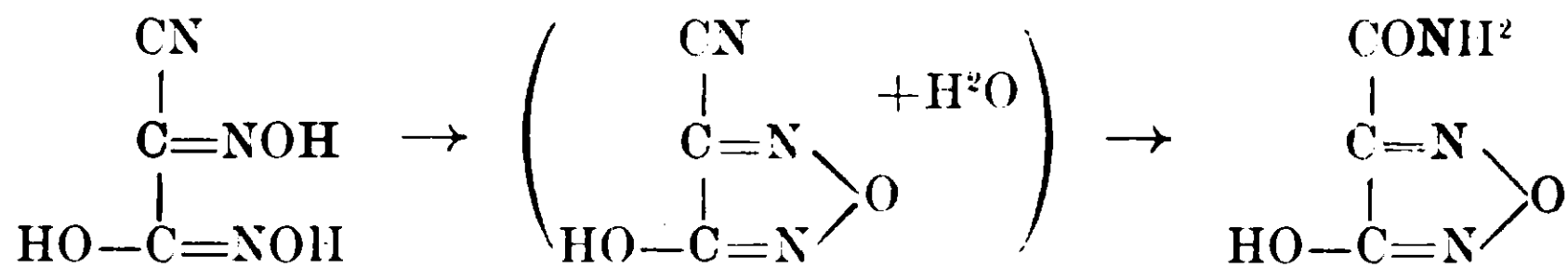
$$
\begin{array}{l} -C=NOH \\ \quad | \\ -C=NOH \end{array}
\quad \text{e} \quad
\begin{array}{l} -C-NO^2 \\ \quad \| \\ -C-NH^2 \end{array}
$$

il 1⁰ come quello, che corrisponde ad una forma di ossidazione intermedia è instabile di fronte al 2⁰. Ora è legge generale che un corpo che corrisponde ad una forma di ossidazione intermedia tenda a decomporsi in due sensi cioè nella forma al massimo e nella forma al minimo d'ossidazione. Così due molecole d'aldeide tendono a decomporsi in una molecola d'alcool e in una d'acido, un ipoclorito in clorato e cloruro, il cloruro ramoso in cloruro ramico e rame, l'acqua ossigenata in acqua e ossigeno. Così le varie fermentazioni degli idrati di carbonio debbono essere spiegate come processi catalizzati decorrenti secondo la legge sopra esposta: in esse l'idrato di carbonio è il composto di ossidazione intermedio, il quale a seconda del variare del catalizzatore o fermento dà luogo a 2 molecole di $CO^2$ e 2 di alcool (fermentazione alcoolica) a 3 mol. di $CO^2$ e 3 di $CH^4$ (fermentazione della cellulosa) ecc.

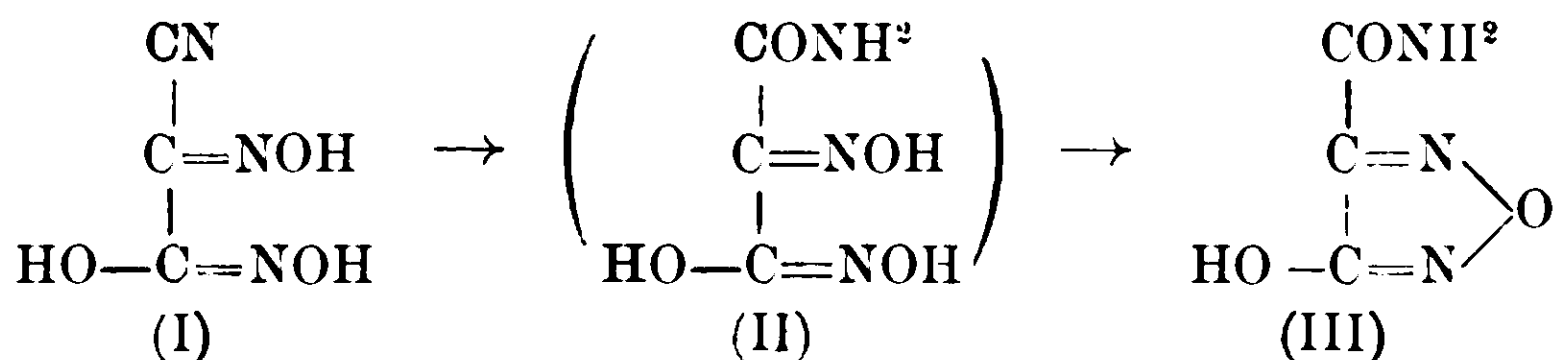
III. — Ma la più tipica trasformazione dell'ac. c. i. a. i. è quella che questo acido, sia idrato che anidro subisce, quando si voglia conservarlo o all'aria o in vaso chiuso. La sua conservazione allo stato solido, come si è detto, non è possibile che in essiccatore; nelle altre condizioni esso si trasforma in acido isofulminurico. Lo Scholvien aveva notato che lasciando per quattro settimane l'acido metafulminurico allo stato solido si trasformava in acido isofulminurico ma ignorando le formole di struttura di questi due acidi ed essendogli sfuggita la formazione intermedia dell'acido c. i. a. i. non potè spiegare il processo. Ciò è ora possibile dopochè Wieland ed Hess hanno emessa per l'acido metafulminurico una formula soddisfacente e dopochè la costituzione di ossifurazan-carbonamide per l'acido isofulminurico è stata posta fuor di dubbio per la sintesi fattane.

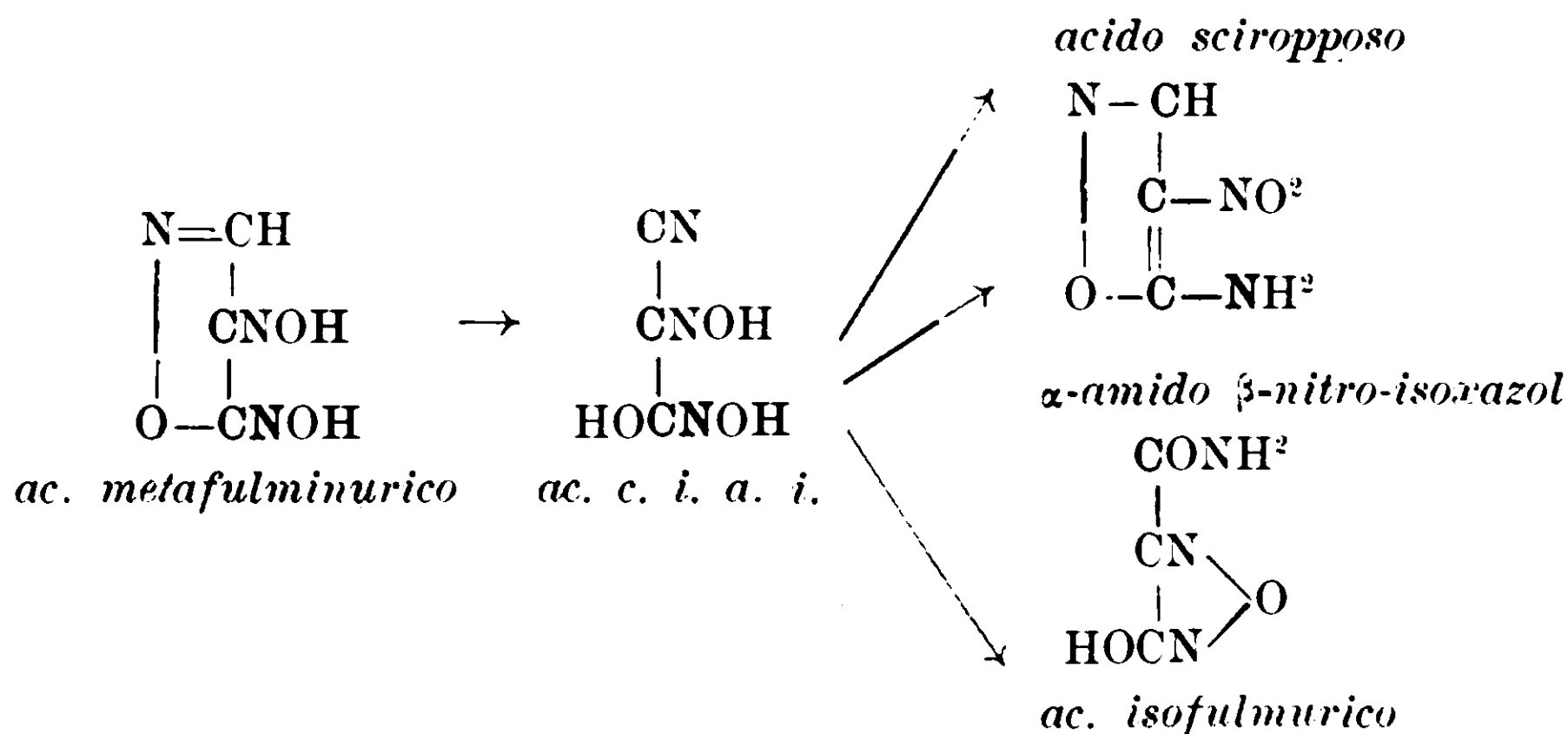
Il processo sarebbe il seguente:

$$
\begin{array}{c} CN \\ | \\ C=NOH \\ | \\ HOC=NOH \end{array}
\quad \rightarrow \quad
\begin{array}{l} CONH^2 \\ \;| \\ C=N\diagdown \\ \;| \qquad\;\; >O \\ HO\text{--}C=N\diagup \end{array}
$$

Qui è da far rilevare che la forma anidra dell'acido c. i. a. i. mentre inessiccatore si mantiene inalterata, si trasforma in ac. isofulminurico

quando venga conservata in vaso chiuso. Per spiegare questo comportamento bisogna ammettere, che il processo di trasformazione non consiste in una migrazione intramolecolare dell'acqua sec. lo schema :

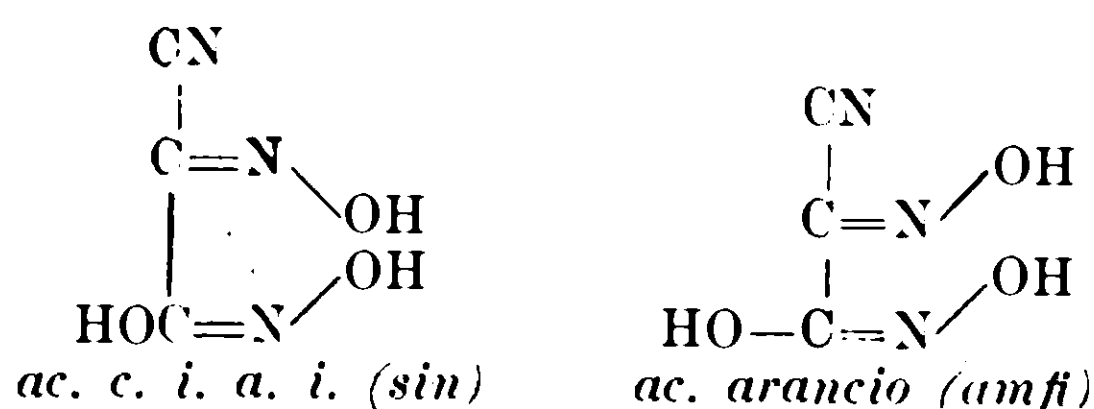
$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ HO{-}C{=}NOH \end{array} \rightarrow \left( \begin{array}{c} CN \\ | \\ C{=}N \\ | \\ HO{-}C{=}N \end{array} \!\! > O \quad + H^2O \right) \rightarrow \begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ C{=}N \\ | \\ HO{-}C{=}N \end{array} \!\! > O$$

ma bensì in una idratazione e disidratazione successiva e, precisamente in un 1° tempo una molecola di acqua (acqua dell'ambiente esterno) idrata il gruppo CN dando origine al composto intermedio (II) che essendo instabile, perde facilmente a spese dell'aggruppamento gliossimmico una molecola d'acqua, che ritorna nell'ambiente esterno e può dar luogo ad un'altra identica trasformazione :

$$\underset{(I)}{\begin{array}{c} CN \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ HO{-}C{=}NOH \end{array}} \rightarrow \underset{(II)}{\left( \begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ HO{-}C{=}NOH \end{array} \right)} \rightarrow \underset{(III)}{\begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ C{=}N \\ | \\ HO{-}C{=}N \end{array} \!\! > O}$$

Così a mio modo di vedere, verrebbe spiegato come in un vaso chiuso una minima quantità d'acqua iniziale può trasformare grande quantità di acido c. i. a. i. e come questo non sia possibile in un essiccatore per la presenza del disidratante.

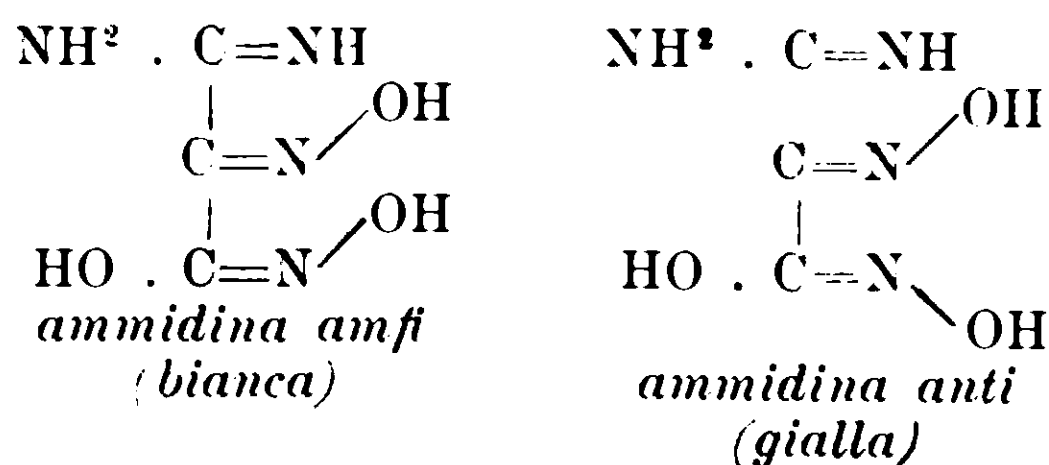
Il processo generale della trasformazione dell'acido metafulminurico può essere rappresentato dallo schema seguente :

In presenza degli alcali ($NaOH$ e $NH^3$) l'acido c. i. a. i. e conseguentemente l'acido metafulminurico subisce un'evoluzione diversa da quella che subisce allo stato solido. Le particolarità del processo saranno descritte e discusse ai rispettivi capitoli. Qui farò rilevare come appunto per spiegare queste particolarità io sia stato costretto ad introdurre in questo campo formole strutturisomere, quali già sono state introdotte dall'Hantzsch [1] per le clorogliossime e dal Soderbaum [2] per gli acidi diossimido-propionici.

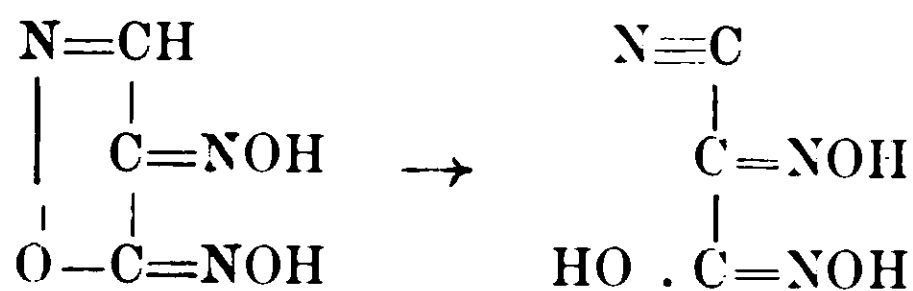
Così per spiegare la costituzione dell'acido arancio (altro prodotto di trasformazione dell'acido c. i. a. i. in presenza di NaOH) io sono stato costretto ad assegnare all'ac. c. i. a. i. e a questo acido arancio le due seguenti formole stereo-isomere :

```
    CN
    |                          CN
    C=N                        |    OH
    |   \OH                    C=N/
    |    OH                    |    OH
 HOC=N/                   HO—C=N/
```

*ac. c. i. a. i. (sin)* — *ac. arancio (amfi)*

In pari modo alle due ammidine, che si ottengono nell'azione dell'ammoniaca diluita o concentrata sull'acido c. i. a. i. ho assegnato le due seguenti formole:

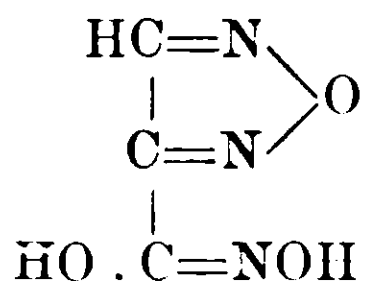
```
NH² . C=NH              NH² . C=NH
      |   OH                      OH
      C=N/                    C=N/
      |   OH                  |
HO . C=N/               HO . C=N
                                 \OH
```

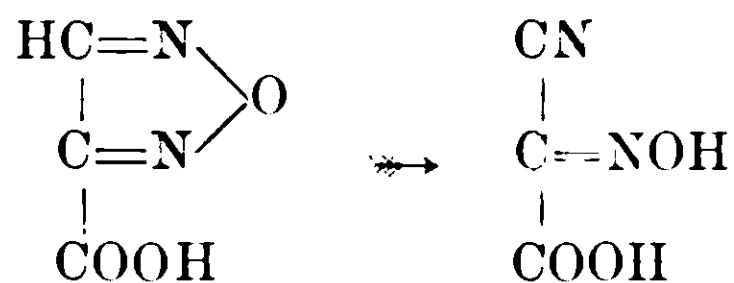
*ammidina amfi (bianca)* — *ammidina anti (gialla)*

Circa alla formola di costituzione dell'acido metafulminurico in questo lavoro è stata adottata quella proposta da Wieland ed Hess come quella che meglio spiega la trasformazione spontanea dell'acido metafulminurico in acido c. i. a. i.:

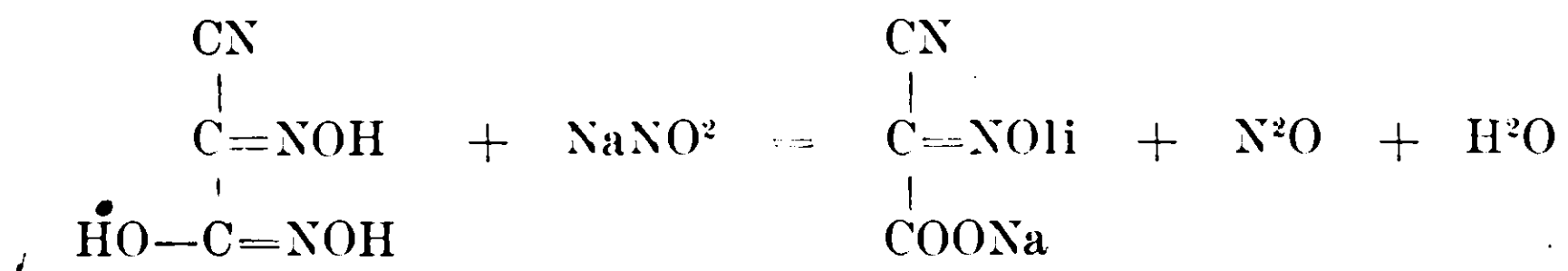
```
N=CH                      N≡C
|  |                         |
|  C=NOH       →             C=NOH
|  |                         |
O—C=NOH              HO . C=NOH
```

(1) Ber., XXV, 708.
(2) Ber., XXV, 905.

la quale trasformazione sarebbe determinata dalla rottura del nucleo isoxazolonico per migrazione di un H dal C all'O nucleare.

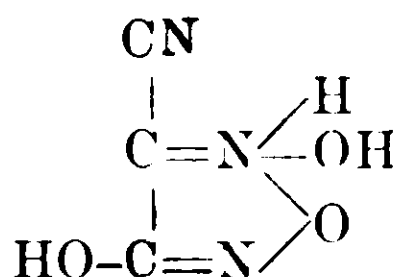
Io ho discusso anche la formula furazanica:

$$\begin{array}{l} \quad HC{=}N\diagdown \\ \quad\ \ | \qquad\quad >O \\ \quad\ C{=}N\diagup \\ \quad\ \ | \\ HO\,.\,C{=}NOH \end{array}$$

essendo noto, che l'acido furazan-carbonico si trasforma colla semplice salificazione in acido ciano-isonitroso acetico:

$$\begin{array}{l} HC{=}N\diagdown \\ \ \ | \qquad\quad >O \\ C{=}N\diagup \\ \ \ | \\ COOH \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} CN \\ \ | \\ C{=}NOH \\ \ | \\ COOH \end{array}$$

ma ho abbandonato questa formola in base al comportamento dell'acido metafulminurico di fronte al $NaNO^2$. Mentre la soluzione dell'acido c. i. a. i. trattata con soluzione di $NaNO^2$ senza alcuna aggiunta di acido minerale, dà immediatamente sviluppo tumultuoso di $N^2O$ e formazione di acido ciano-isonitroso acetico secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} \qquad CN \\ \qquad\ | \\ \qquad C{=}NOH \\ \qquad\ | \\ HO{-}C{=}NOH \end{array} \; + \; NaNO^2 \; = \; \begin{array}{l} CN \\ \ | \\ C{=}NOli \\ \ | \\ COONa \end{array} \; + \; N^2O \; + \; H^2O$$

la soluzione di acido fulminurico con $NaNO^2$ dà questa reazione in modo lentissimo (circa 24 ore); il che dimostra che il gruppo acido idrossammico non è libero nell'acido metafulminurico ma è impegnato, la quale condizione è espressa nella formola isoxazolonica e non nella furazanica.

La formola seguente:

$$\begin{array}{l} \qquad CN \\ \qquad\ | \qquad\ \diagup H \\ \qquad C{=}N\diagdown OH \\ \qquad\ | \qquad\quad >O \\ HO{-}C{=}N\diagup \end{array}$$

potrebbe spiegare il comportamento dell'acido metafulminurico con $NaNO^2$ e la sua facile trasformazione in acido isofulminurico e potrebbe anche spiegare (il che non è facilmente intelligibile colla formola Wieland ed Hess) il fatto che mentre l'acido c. i. a. i. a freddo dà un derivato mono-acetilico e a caldo un derivato triacetilico l'acido metafulminurico non dà derivati acetilici (almeno isolabili): pur tuttavia allo stato attuale degli studi in questo campo, io credo che possa mantenersi per l'acido metafulminurico la formola di Wieland ed Hess.

## Capitolo I.

### Sull'acido metafulminurico.

L'acido metafulminurico è stato preparato seguendo il metodo dello Scholvien (l. cit.) ossia: trattamento del fulminato mercurico sospeso in acqua con amalgama di sodio al 4 %, acidificazione con acido solforico diluito della soluzione così ottenuta di fulminato sodico, estrazione con etere e distillazione. Il metodo è stato modificato soltanto in questo, che la distillazione dell'etere è stata fatta liberamente a bagno maria perchè se si fa procedere cautamente la distillazione non si hanno a temere le esplosioni descritte dallo Scholvien, le quali però avvengono realmente e con pericolo dell'operatore se si lascia andare a secco il pallone e possono anche prodursi se si lascia formare un orlo di sostanza solida sulle pareti del recipiente al disopra della superficie dell'etere bollente.

Per preparazioni corrispondenti a 100 grammi di mercurio metallico la distillazione dell'etere veniva protratta fino a che rimanevano in fondo al pallone circa 200 cc. di soluzione eterea. Questa lasciata stare durante la notte al mattino seguente presentava una ricca cristallizzazione.

I cristalli venivano filtrati alla pompa e lavati con etere e l'etere conservato per una ulteriore lavorazione dalla quale insieme all'acido isociamilico si ricavavano notevoli quantità di acido c. i. a. i.

I cristalli filtrati, lavati e seccati all'aria (all'incirca 10-12 grammi) vengono sospesi in circa 200 cc. d'acqua e scaldati alla temperatura di circa 60° fino a soluzione. Ora si filtra raffreddando rapidamente il filtrato con acqua e ghiaccio. Immediatamente si depositano aghi lunghi bianchi trasparenti identici in tutte le proprietà e rea-

zioni a quelle descritte da Scholvien. Immediatamente si filtra e si seccano i cristalli su mattonella.

Le acque madri sono lasciate stare; dopo molte ore si depositano cristalli in forma di piccoli aghi. Questa sostanza che è sfuggita all'osservazione di Scholvien e di Wieland che accompagna costantemente l'acido metafulminurico è poco solubile nell'acqua nell'alcool e nell'etere anche a caldo ma può essere ricristallizzata sia dall'acqua bollente come pure dall'alcool. Fonde con decomposizione istantanea a 151°. Analizzata corrisponde alla tormola $C^3N^3O^3H^3$. Sulla costituzione di questo composto che è forse un nuovo polimero dell'acido fulminurico mi riservo di riferire in una prossima nota.

Dall'etere di estrazione adunque, si ottiene: (I°) cristalli e (II°) filtrato.

I cristalli (I°) contengono acido metafulminurico e questo isomero $C^3N^3O^3H^3$ fondente a 151°.

Per evaporazione dell'etere filtrato e di lavaggio (II°) si ottiene acido ciano-isonitroso-aceto-idrossammico (quale prodotto di alterazione dell'acido metafulminurico).

La preparazione Scholvien segue il sopradescritto andamento, se si esegue pei nostri climi (Golfo di Napoli) nei mesi freddi d'inverno. Mano mano che la stagione si fa più calda, la resa in acido metafulminurico (86°) si fa sempre minore e in sua vece cresce la resa di ac. c. i. a. i. e di acido sciropposo. Nei mesi caldi di estate non solo è impossibile senza grandi precauzioni per il raffreddamento, ottenere l'acido metafulminurico, ma anche la resa in ac. c. i. a. i. diminuisce e cresce lo sciroppo incristallizzabile.

La descrizione dell'acido metafulminurico che fin dal 1884 ci ha lasciato lo Scholvien è sufficientemente esatta: purtuttavia essa va modificata nelle seguenti particolarità.

1° Il suo punto di fusione non è 81° (Scholvien) ma 86° (Wieland).

2° Contrariamente a quanto asserisce lo Scholvien e in accordo al Wieland esso non è solubile in benzolo.

3° La forma anidra (p. fus. 102°) non è esplosiva.

4° La forma idrata non contiene tre molecole d'acqua di cristallizzazione, ma due molecole.

Le due ultime rettifiche hanno una certa importanza, inquantochè la pretesa esplosività della forma anidra servì di base al Nef per la sua formola dell'acido metafulminurico a carbonio bivalente e la pre-

tesa presenza di tre molecole d'acqua nella molecola dell'acido metafulminurico idrato determinò il Palazzo a considerarlo come trimero dell'ac. formidrosammico ($C^3H^9O^6N^3$).

Circa all'acqua di cristallizzazione il Wieland esita fra una e due molecole e anzi propende per la formola ad una sola molecola di acqua di cristallizzazione. In favore della formola $C^3H^3O^3N^3 + 2H^2O$ riporto la seguente esperienza:

Circa 10 gr. di acido metafulminurico di fresco preparato secondo le prescrizioni dello Scholvien sono stati ricristallizzati due volte dall'acqua. In queste cristallizzazioni si hanno notevoli perdite perchè la più gran parte dell'acido metafulminurico si trasforma in acido c. i. a. i. Per limitare le perdite è opportuno sciogliere l'acido di Scholvien in molta acqua previamente riscaldata a 60° e subito filtrare in un recipiente raffreddato con ghiaccio: immediatamente il liquido filtrato si rapprende in una massa di lunghi e fini filamenti, che subito debbono essere filtrati alla pompa e lavati con acqua tenuta a 0°. La massa cristallina viene poi seccata esattamente su mattonella porosa. A questo punto fonde a 86° e analizzata ha dato i seguenti numeri.

Calcolato per $C^3H^3O^3N^3 + 2H^2O$: C 21,8; H 4,2; N 25,4.

Trovato: » 22,2; » 4,6; » 25,8.

Per determinare l'acqua di cristallizzazione si è proceduto nel seguente modo:

Gr. 2,2216 della sostanza sono stati tenuti in essiccatore su $H^2SO^4$ senza vuoto dove hanno raggiunto la costanza di peso dopo 15 giorni perdendo gr. 0,4710 di acqua, ossia il 21,30 %. In questo stato di disidratazione fonde a 102°.

Calcolando il composto $C^3H^3O^3N^3 + 2H^2O$. che abbia perduto le due molecole d'acqua si ha:

Calcolato: $H^2O$ 21,8 %. Trovato: 21 3.

La sostanza così essiccata ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Calcolato per $C^3N^3O^3H^3$: C 27,9; H 2,3; N 32,5.

Trovato: » 27,4; » 3,0; » 32,5.

## CAPITOLO II.

### Sull'acido ciano-isonitroso-aceto-idrossammico (acido c. i. a. i.).

Come si è detto nel precedente capitolo, nella stagione calda dal mese di aprile al mese di ottobre, se si concentra a circa 200 cc. l'etere solforico con cui secondo il metodo Scholvien si estrae la so lnzione acidificata di fulminato sodico e si lasciano questi 200 cc. d'etere in bevuta chiusa. fino al mattino seguente non si ha la cri-stallizzazione che si ottiene nella stagione invernale e che è costi-tuita da acido metafulminurico (86°) e dall'acido fondente a 151°.

Se ora nella stagione calda si aggiungono a questi 200 cc. circa tre volumi di ordinaria benzina (da automobile) si ha un precipitato che filtrato, seccato su mattonella e ricristallizzato un paio di volte dal minimo d'acqua tiepida, si dimostra essere l'acido c. i. a. i. con 3 $H_2O$. Il filtrato (etere benzina) viene posto in un largo cri-stallizzatore ad evaporare; cristallizza così l'acido isocianilico.

Evidentemente in queste condizioni l'acido c. i. a. i. si forma per trasformazione spontanea dell'acido metafulminurico. Questa tras-formazione pnò essere ottenuta anche lasciando l'acido metafulmini-rico in essiccatore per oltre quattro mesi — oppure sospendendo l'a-cido metafulminurico (aghi) in poca acqua con che esso in due o tre giorni si scioglie mentre a poco a poco cristallizzano le laminette esagonali dell'ac. c. i. a. i. oppure sciogliendo l'acido metafulmi-nurico in acetone bollente e poi precipitandolo con cloroformio.

L'acido c. i. a. i. non ha un vero punto di fusione, esso inco-mincia a rammollirsi verso 45° ed è completamente fuso a circa 80° ossia si comporta come se si sciogliesse nella sua acqua di cristalliz-zazione.

La sostanza esattamente secca su mattonella, ha dato all'analisi i seguenti numeri:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Calcolato per $C^3N^3O^3H^3 + 3H^2O$ : | N % 22,9 ; | H % 4,9 ; | C % 19,5. |
| Trovato: | » 22,7 | » 5,2 | » 19,7. |

Essiccata nel vuoto fino a peso costante essa perde il 24,7 % d'acqua, ossia perde 2 molecole e mezzo di acqua di cristallizza-zione. Il calcolato di un composto $C^3N^3O^3H^3 + 3H^2O$ che perda 2 moleeole e $^1/_2$ di acqua è il 24,5 %.

Così completamente disidratati essa fonde a 105° e dà all'ana-lisi i seguenti risultati.

Calcolato per $C^3N^3O^3H^3 + {}^1/_2 H^2O$ ; C %$_0$ 26,0 ; H 2,9 ; N 30,4.
Trovato : » 25,9 ; 3,2 ; 30,2.

La sostanza anidra si scioglie facilmente nell'acqua tiepida e cristallizza in esagoni con 3 molecole di acqua di cristallizzazione.

L'acido c. i. a. i. è poco solubile nell'acqua fredda, ma è grandemente solubile nell'acqua tiepida a circa 40°. Essa è ancor più solubile nell'alcool, sicchè dalla sua soluzione alcoolica cristallizza soltanto quando quasi tutto il solvente è evaporato. E' discretamente solubile in acetone caldo da cui cristallizza o per raffreddamento o per precipitazione con cloroformio. E' poco solubile in etere, affatto in cloroformio e benzolo.

La soluzione acquosa dà con $FeCl^3$ una intensa colorazione rosso-viola che resiste all'aggiunta di alcune goccie di acido cloridrico diluito (la colorazione dell'acido metafulminurico non resiste a questo trattamento). Con acetato di rame precipita in verde sporco, con nitrato mercuroso in giallo-chiaro (l'acido metafulminurico precipita in giallo-cromo), con acetato di Pb in giallo-crema (l'acido metafulminurico in giallo curcuma).

Caratteristico è il comportamento con $Ag NO^3$. Mentre l'acido metafulminurico immediatamente con tale reattivo dà un precipitato rosso-scarlatto, la soluzione dell'ac. c. i. a. i. resta limpida e solo dopo parecchi minuti incomincia ad intorbidare. Col tempo si ha un vero precipitato che si fa sempre più abbondante e che all'inizio è giallo e poi arancio e poi rosso scarlatto come quello che si ottiene dalla soluzione dell'acido metafulminurico.

Il fenomeno a freddo si compie in circa sei ore, ma se la soluzione si fa bollire avviene molto rapidamente.

*Derivato mono-acetilico dell'ac. c. i. a. i.* — Gr. 5 di acido c. i. a. i. idrato vengono trattati in una bevutina con 25 gr. di anidride acetica. Agitando dopo pochi minuti si ha soluzione completa. Si versa il tutto in un cristallizzatore che si pone nel vuoto su potassa. Dopo due giorui quando la maggior parte di anidride acetica è svaporata si tratta con acqua la massa sciropposa con che si ha formazione di un olio sospeso nell'acqua. La sospensione è estratta con etere. Svaporando l'etere cristallizzano grandi tavole quadrate trasparenti che si ricristallizzano o dall'etere o dall'acqua calda.

Fonde a circa 99°.

E' solubile in acqua bollente, poco solubile a freddo: discretamente solubile in etere: molto solubile in alcool, acetone ed etere acetico: insolubile in cloroformio.

Con cloruro ferrico dà subito una intensa colorazione violetta. Con acetato di rame dà una colorazione verde. Con nitrato di argento non precipita subito, ma dopo alcune ore in rosso scarlatto. Con acetato di piombo non precipita.

Analizzato ha dato i seguenti numeri:

Calcolato per $C^5H^5O^4N^3 + H^2O$ : N % 22,2 ; C % 31,7 ; H % 3.7.
Trovato : » 22,5 ; » 31,9 ; » 4,5.

Se si fa bollire per alcuni minuti la sostanza con acido cloridrico diluito e poi si estrae con etere si riottiene dall'etere l'acido c. i. a. i. inalterato.

*Derivato tri-acetilico dell'ac. c. i. a. i.* — Gr. 5 di acido c. i. a. i. sono fatti bollire per alcuni minuti con anidrite acetica. La soluzione limpida è versata in un cristallizzatore e messa a svaporare nel vuoto su potassa.

Dopo un paio di giorni si riprende con acqua : si ha un olio che si filtra e si lava con acqua. L'olio si scioglie in etere caldo da cui cristallizza.

Fonde a 55-57°.

Per farne le reazioni si scioglie in poco alcool e poi si aggiunge acqua alla soluzione alcoolica. Tale soluzione acquosa-alcoolica saggiata coi soliti reattivi non dà reazioni ma le reazioni si ottengono lasciando stare i tubicini da saggio; così la soluziene con cloruro ferrico a poco a poco si colora fino ad assumere un intensa colorazione violetta. I tubicini con acetato di piombo con acetato di rame e col nitrato mercurioso incominciano ad intorbidarsi e poi a precipitare. Solo il tubicino con nitrato d'argento non precipita, se si fa bollire per alcuni minuti la sostanza con acido cloridrico diluito e poi si estrae con etere si riottiene dall'etere l'acido c. i. a. i. inalterato.

La sostanza analizzata ha dato i seguenti numeri :

Calcolato per $C^9H^9O^6N^3$ : C % 42,3 ; H % 3,5 ; N % 16,4.
Trovato : » 42,6 ; » 3,7 ; » 16,8.

*Azione del nitrito sodico sull'acido e. i. a. i.* — Se su una soluzione roneentrata di acido c. i. a. i. si fa cadere a goccia a goccia una soluzione di nitrito sodico al 5 % si ha viva effervescenza. I gas, che si sviluppano sono affatto inodori. Quando l'aggiunto della so-

luzione di nitrito non determina più effervescenza ( a questo punto la soluzione da gialla diviene verde) si acidifica con HCl e si estrae con etere. Gli estratti eterei vengono riuniti e precipitati con ammoniaca alcoolica. Il precipitato è sciolto in acqua calda : cristallizza per raffreddamento in forme nettamente rettangolari il sale ammonico dell'acido ciano-isonitroso-acetico.

Calçolato per $C^3H^2O^3N^2NH^3 + 2H^2O$: C % 24,1; H % 4,7; N % 28,1.
Trovato: » 24,0; » 5,4; » 27,8.

La soluzione acquosa del sale ammonico precipita con la soluzione di nitrato d'argento. Il precipitato è bianco : raccolto su filtro, lavato con acqua ed alcool ed essiccato nel vuoto ha dato all'analisi numeri concordanti con sale monoargentico dell'acido ciano-isonitroso-aeetico.

Calcolato per $C^3HO^3N^2Ag$: N % 12,6 ; Ag % 48,8.
Trovato : » 12,8 ; » 48,1.

Acidificando con HCl la soluzione acquosa del sale ammonico, estraendo con etere ed evaporando l'etere si ottiene come residuo uno sciroppo, che tenuto anche parecchi giorni nel vuoto difficilmente perde le ultime traccie di acqua e di etere. È opportuno riprendere la massa semisolida con poco etere ed aggiungere benzolo : si ha così un liquido opalescente da cui a poco a poco cristallizzano prismetti trasparenti, che analizzati corrispondono alla composizione dell'acido ciano-isonitroso-acetico.

Calcolato per $C^3H^2O^3N^2$: C % 31,6 ; H % 1,7 ; N % 24,5.
Trovati : » 29,7 : » 2,6 ; » 24,6.

Per meglio identificare tale prodotto per acido isonitroso-cianacetico ho preparato l'etere isonitroso-cianacetico per azione del nitrito sodico suil' etere cianacetico e dall' etere l'acido corrispondente, il quale si è dimostrato identico a quello da me ottenuto per azione del nitrito sodico sull'acido c. i. a. i. I due acidi fondono a 103° e presentano le medesime proprietà fisiche e chimiche. Una determinazione d'N sul prodotto ottenuto dall'acido c. i. a. i. ha dato 24,6 % d'N invece di 24,5 e una determinazione sull'acido preparato dall'etere cianacetico ha dato 24,2 di N % – Le soluzioni dei due acidi danno le medesime reazioni: con acetato di Cu colorazione verde, con Ag $NO^3$ precipitato bianco, con Hg $NO^3$ precipitato giallo, con acetato di Pb nessun precipitato — con $FeO^3$ colorazione gialla — con solfato ferroso ed acetato sodico intensa colorazione rosso-sangue.

## Capitolo III.

### Evoluzione dell'acido metafulminurico.

Come si è detto nella parte generale, l'acido metafulminurico non è stabile ed in alcun modo può essere conservato come tale. In essiccatore esso si trasforma in acido ciano-isonitroso-aceto-idrossammico, il quale in assenza d'acqua è stabile. In tutte le altre condizioni l'acido metafulminurico non si arresta a questa prima tappa di ac. c. i. a. i., ma prosegue la sua evoluzione trasformandosi - a seconda delle diverse condizioni - in acido sciropposo, in amido β-nitro-isoxazol o nella ossifurazan-carbonamide (ac-isofulminurico).

In questo capitolo saranno riportati alcuni dati sperimentali relativi a queste trasformazioni dell' acido metafulminurico e dell'acido c. i. a. i.

*Azione del calore sull'acido metafulminurico.* - Se si pone un po' d'acido metafulminurico idrato sopra un vetrino d'orologio e poi sopra bagno-maria bollente (circa 70-75 gradi) dopo appena due minuti si ha una grande fiammata con accenno di detonazione. La gassificazione della sostanza non è completa e si ha un po' di residuo sciropposo nel vetrino. La forma, perfettamente anidra dell'acido nelle suddette condizioni ingiallisce senza esplodere.

*Trasformazione dell'acido metafulminurico in essiccatore.* - gr. 2 di acido metafulminurico idrato (86°) tenuto in essiccatore fino a costanza di peso perde il 21,3 % del suo peso, ossia le sue due molecole di acqua di cristallizzazione. A questo punto esso è trasformato nella forma anidra fondente a 102° e ha ancora tutte le proprietà dell'acido metafulminurico, ossia con cloruro ferrico dà una colorazione intensissima rosso-viola che scompare con HCl, con nitrato d'argento dà immediatamente un precipitato rosso-scarlatto; è pochissimo solubile neil' acqua fredda e dall' acqua calda a 60° per raffreddameuto con ghiaccio cristallizza in lunghi filamenti. Conservato ancora per 4 mesi nell'essiccatore esso si ritrova completamente trasformato nella forma anidra dell'acido c. i. a. i.: fonde ora a 105°, è solubilissimo in acqua tiepida e cristallizza in lamine esagonali: con cloruro ferrico dà colorazione rosso sangue, stabile di fronte all'HCl diluito, con Ag $NO^3$ non precipita immediatamente ma solo dopo lungo tempo in rosso scarlatto. Conservato ancora in essiccatore

per altri tredici mesi esso non sembra abbia subito ulteriori modificazioni.

*Trasformazione dell'acido metafulminurico idrato* (86°) *in vaso chiuso.* – gr. 2 di acido metafulminurico, cristallizzato due volte dall'acqua e seccati su mattonella sono conservati in vaso chiuso e paraffinato per quattro mesi (11 Aprile-11 Agosto): all'apertura si trova una sostanza umida quasi bianca appena appena ingiallita, la cui soluzione precipita immediatamente in bianco con Ag $NO^3$ senza poi diventar rosso scarlatta.

Sciolta nel minimo d'acqua bollente non cristallizza subito e solo dopo 24 ore la cristallizzazione (in piccoli poliedri) è completa. – Tali cristalli fondono a 192-195°. Dopo ripetute cristallizzazioni si ottiene l'acido isofulminurico fondente a 204°. L'acido isofulminurico con l'esatto punto di fusione si ottiene immediatamente se della sostanza si fa il sale di Rame e si demolisce questo sale con idrogeno solforato.

*Trasformazione dell'acido metafulminurico anidro in vaso chiuso.* - 2 grammi di acido metafulminurico anidro (102°) sono conservati in vaso chiuso dal 15 Giugno al 15 Agosto. - Si nota solo un leggiero ingiallimento della sostanza, la quale trattata con acqua si comporta in modo identico con la precedente e risulta essere acido isofulminurico. Sembra però, che la trasformazione della forma anidra proceda più rapidamente, che non quella della forma idrata.

*Trasformazione dell'ac. c. i. a. i. idrato in vaso chiuso.* - gr. 2 di ac. c. i. a. i. idrato (punto di rammollimento a 45°) sono mantenuti in vaso chiuso per sei mesi (11 Febbraio-11 Agosto). Dopo le prime settimane i cristalli perdono la loro lucentezza e incominciano a rammollirsi. All'apertura del vaso la sostanza si presenta come una massa molle e bianca. Cristallizzata dall'acqua si presenta in fasci di fibrille. Purificata attraverso al suo sale di Rame dà ac. isofulminurico (204°).

*Trasformazione dell'acido c. i. a. i. anidro in vaso chiuso.* - gr. 2 di acido c. i. a. i. anidro (105°) vengono conservati in vaso chiuso per tre mesi (25 Maggio-25 Agosto). La sostanza è secca e gialla. Dall'acqua bollente cristallizza in fascetti di fibrille. Purificata attraverso il sale di Rame si dimostra essere acido isofulminurico (204°). La trasformazione in ac. isofulminurico sembra avvenire più rapidamente per la forma anidra dell'ac. c. i. a. i. che per la forma idrata.

*Trasformazione dell'ac metafulminurico idrato in vaso aperto.* - gr. 2 di sostanza (86°) sono lasciati all'aria e alla luce diffusa per due mesi (21 Gingno-21 Agosto) in cristallizzatore aperto. La sostanza è ingiallita. Sciolta in acqua calda cristallizza in fascetti di fibrille e purificata attraverso il sale di Rame dà acido isofulminurico.

*Trasformazione dell'acido metafulminurico anidro in vaso aperto.* - Dopo due mesi (21 Giugno-21 Agosto) si hanno i medesimi fenomeni che per la forma precedente.

*Trasformazione dell'acido c. i. a. i, idrato in vaso aperto.* - gr. 2 di sostanza sono lasciati in cristallizzatore aperto per 10 mesi (15 Ottobre-15 Agosto). La sostanza, che prima si era inumidita e ingiallita è ora secca e bianca. Si ottiene acido isofulminurico.

*Trasformazione dell'acido c. i. a. i. anidro* (105°) *in vaso aperto.* - gr. 2 di sostanza sono tenuti in vaso aperto per tre mesi (22 Maggio-22 Agosto). La sostanza si presenta gialla e secca. Cristallizza dalla soluzione acquosa calda in fascetti fibrillari e in colonne prismatiche. Contiene acido isofulminurico (insieme a α-amido β-nitro-isoxazol).

*Azione dell'acqua bollente sull'acido c. i. a. i.* - L'acido metafulminurico, sospeso in poca acqua fredda, in cui è poco solubile, col tempo si scioglie, perchè a poco a poco si trasforma in ac. c. i. a. i. La trasformazione avviene in circa due giorni alla temperatura ordinaria, in pochi minuti all'ebollizione. - Anche l'acido c. i. a. i. non è stabile in soluzione acquosa in cui si trasforma in uno sciroppo incristallizzabile, che è forse l'acido sciropposo di Ehremberg e di cui ho ancora in corso lo studio. Tale trasformazione nell'acqua fredda avviene in quattro mesi, in circa un'ora e mezzo nell'acqua bollente.

*Azione del calore sull'acido c. i. a. i. anidro e solido.* - gr. 2 di acido c. i. a. i. anidro (105°) sono posti in un vetrino d'orologio sopra bagno-maria bollente (circa 70°). Dopo circa 35 minuti la massa, che prima era secca, è divenuta umida e vischiosa. A questo punto se si scioglie la massa in acqua calda, cristallizzano colonne prismatiche e trasparenti, del tutto identiche a quelle da me descritte nella nota II come α-amido β nitro-isoxazol. Fondono a 247° e colla barite danno il medesimo sale di Bario e il medesimo acido fondente a 125°.

## Capitolo IV.

### Azione dell'ammoniaca sull'acido metafulminurico.

L'acido metafulminurico comunque trattato coll' ammoniaca, si trasforma nel sale ammonico dell'acido c. i. a. i. La trasformazione è immediata e completa e il solo contatto coll'alcali anche diluitissimo e freddo, basta a determinare questa particolare isomerizzazione che invariabilmente accompagna la salificazione dell' acido. Se si neutralizza con ammoniaca una soluzione acquosa di acido metafulminurico e poi si acidifica con acido cloridrico e si estrae con etere, dagli estratti eterei non si ottiene traccia di acido metafulminurico, ma solo gli esagoni caratteristici dell'acido c. i. a. i. con punto di rammollimento a circa 50°. Così pure se si neutralizza con $NH^3$ alcoolica una soluzione alcoolica di acido metafulminurico : in queste condizioni però precipita un sale ammonico che fu a torto dallo Scholvien considerato come sale biammonico dell'acido metafulminurico. Esso invece è il sale biammonico dell'acido c. i. a. i. e infatti. sciogliendolo in acqua, acidificando con HCl la soluzione ed estraendo con etere si ha soltanto acido c. i. a. i.

In un altro errore è incorso lo Scholvien nello studio di questo sale. Egli ha invero con molta esattezza notato, che sciogliendo in acqua il sale ammonico secondario, la soluzione dapprima di un color giallo paglierino diventa a poco a poco sempre più scura emanando odore d'ammoniaca, mentre incominciano a depositarsi cristallini splendenti e duri che aderiscono fortemente alle pareti del vaso, ma non ha interpretato esattemente il meccanismo di questa lenta trasformazione, che ha bisogno di due o tre giorni per essere completa. Secondo lo Scholvien il nuovo composto sarebbe il sale primario dell'acido metafulminurico e infatti analizzando la sostanza egli ha ottenuto numeri concordanti con la formola $C^3H^3O^3N^3NH^3$. Purtuttavia come si dimostrerà fra breve la sostanza in parola non è che isomero del sale monoammonico e precisamente l'ammidina dell'acido c. i. a. i.

*Sale mono-ammonico dell'acido c. i. a. i.* - Il sale mono-ammonico dell'acido c. i. a. i,, finora non descritto, si prepara invece sciogliendo l'acido nei minimo d'acqua a leggero calore (gr. 5 di acido in 10cc. d'acqua) e neutralizzando accuratamente con $NH^3$ (diluita con metà d'acqua) fino a reazione leggermente alcalina alla carta di tornasole.

Dopo pochi istanti il liquido divenuto giallo-bruno, lascia depositare una ricca cristallizzazione di aghetti giallognoli, che subito filtrati alla pompa e poi lavati con alcool ed etere danno all'analisi numeri concordanti colla formola di sale mono-ammonico.

Calcolato per $C^3H^3O^3N^3NH^3$ : C 24,6 ; H 4,1 ; N 38,3

Trovato : » 24,5 ; » 4,4 ; » 38,3

Fonde a 115° con decomposizione violenta. Non può essere ricristallizzato dall'acqua calda, perchè immediatamente si trasforma, bensì dall'alcool caldo, in cui è abbastanza solubile e dalla cui soluzione cristallizza per raffreddamento. La soluzione alcoolica del sale mono-ammonico, addizionata di ammoniaca alcoolica lascia precipitare il sale biammonico amorfo e insolubile in alcool.

*Sale biammonico dell'acido c. i. a. i.* - Mentre la neutralizzazione con ammoniaca acquosa e tiepida di una soluzione acquosa concentrata di acido c. i. a. i. dà origine al sale mono-ammonioo, la neutralizzazione con ammoniaca alcoolica di acido c. i. a. i. dà origine al sale biammonico, precipitato amorfo, che, filtrato e lavato con alcool ed etere, ha dato all'analisi i seguenti numeri.

Calc. per $C^3H^3O^3N^32NH^3$ : C 22,0 ; H 5,5 ; N 42,9.

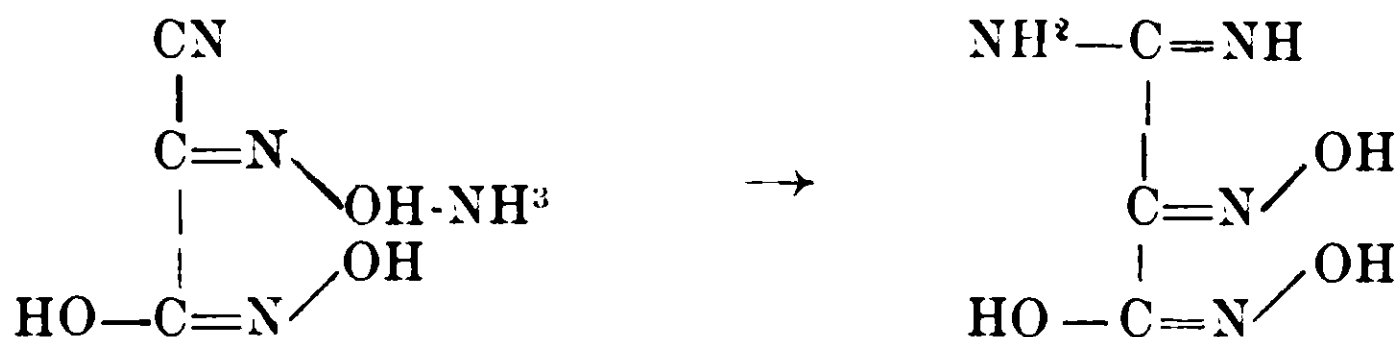
Trovato : » 22,0 ; » 6,1 ; » 43.2.

Fonde a 125° con decomposizione.

Il sale biammonico così ottenuto, è amorfo, ma può aversi in forma cristallina versando una soluzione concentrata e tiepida di acido c. i. a. i. in molta ammoniaca concentrata (per gr. 5 di acido 100 cc di $NH^3$). La soluzione dapprima incolora e limpida diventa sempre più scura e dopo pochi minuti forma un abbondante deposito di cristalli, che al microscopio appaiono in forma di H o meglio di due archi riuniti al centro delle loro convessità. Questo sale, seccato nel vuoto, ha la medesima composizione e il medesimo comportamento del precedente. Due determinazioni di N hanno dato 42,7 e 42,8 °/₀ (N calc. 42,9 °/₀).

*Trasformazione del sale ammonico dell'acido c. i. a. i. nella corrispondente amfi-ammidina.* – Tanto il sale mono che il biammonico dell'acido c. i. a. i. sono stabili allo stato solido, ossia anche dopo molti mesi di conservazione, estraendo con etere la loro soluzione acquosa acidificata con acido cloridrico ridanno inalterato l'acido c. i. a. i. Diversamente procedono le cose se si sciolgono in acqua fredda e si lascia in cristallizzatore aperto la loro soluzione: il co-

lore giallo della soluzione si fa sempre più oscuro mentre incominciano a depositarsi piccoli cristallini bianchi, splendenti e duri, che aderiscono alle pareti del cristallizzatore in forma di croste. Dopo due o tre giorni la deposizione è completa e il sale ammonico si è spontaneamente trasformato in un nuovo prodotto cioè nell'amfi-ammidina dell'acido c. i. a. i. secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}N\diagdown \\ | \qquad OH{\cdot}NH^3 \\ | \qquad\; \diagup OH \\ HO{-}C{=}N \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} NH^2{-}C{=}NH \\ \qquad | \\ \qquad | \quad \diagup OH \\ \qquad C{=}N \\ \qquad | \quad \diagup OH \\ HO{-}C{=}N \end{array}$$

Il nuovo prodotto è quasi insolubile nell'acqua anche bollente. Aggiungendo a goccia a goccia un acido minerale diluito fino a reazione azzurra della carta-Congo. esso si scioglie nell'acqua, ma da questa soluzione ora l'etere non estrae più l'acido c. i. a. i.: e lasciando evaporare nel vuoto questa soluzione cristallizzano i sali della nuova base.

Questa trasformazione avviene molto rapidamente a caldo. Se si sospende in poca acqua il sale biammonico dell'ac. c. i. a. i. e si scalda fin quasi all'ebollizione, la soluzione limpida per raffreddamento lascia depositare soltanto i cristallini caratteristici delle amfi-àmmidina.

Per purificarla, dopo averla filtrata e lavata sul filtro con ammoniaca concentrata e poi con acqua bollente, è opportuno prepararne il nitrato (o il solfato).

A questo fine si sospende la amfi-ammidina in poca acqua e si aggiunge a goccia a goccia acido nitrico diluito fino a soluzione eompleta e a reazione bleu colla carta rosso-Congo. La soluzione è ora lasciata evaporare in essiccatore nel vuoto: cristallizza così in grandi esagoni trasparenti il nitrato dell'amfi-ammldina.

Il nitrato deil'amfi-ammidina ricristallizzato ancora una volta dall'acqua (soluzione in acqua fredda ed evaporazione nel vuoto) fonde a 119-120°. E' discretamente solubile nell'alcool e precipita con etere dalla sua soluzione alcoolica. E' insolubile in etere, etere acetico, acetone e negli altri solventi organici. La sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione rosso-sangue, una colorazione verde con acetato di rame. Non precipita nè cou nitrato

d'argento nè con nitrato mercuroso, nè con acetato di piombo. Analizzato ha dato i seguenti numeri:

| | Calcolato per $C^2N^4H^6O^3.HNO^3$: | Trovato |
|---|---|---|
| C °/₀ | 17,2 | 17,4 |
| H » | 3,3 | 3,8 |
| N (totale) | 33,5 | 33,7 |
| N (nitrico) (¹) | 6,69 | 6,97 |

In modo identico si prepara il solfato deil'amfi-ammidina. il quale si ottiene cristallizzato per evaporazione nel vuoto della sua soluzione acquosa. Il solfato è molto più solubile nell'acqua del nitrato, ma è molto più insolubile nell'alcool, e può essere ottenuto cristallizzato in lunghi aghi bianchi precipitando con alcool la sua soluzione acquosa concentrata. Fonde con decomposizione a 153°.

Se ora si tratta la soluzione acquosa del nitrato (o del solfato) sopradescritto a goccia a goccia con una soluzione d'ammoniaca diluita, alle prime goccie si ha formazione di un precipitato giallo che al microscopio appare costituito da finissimi aghi. Si aggiunge ammoniaca diluita fino a che si forma precipitato giallo, si filtra e si lava con acqua. Il prodotto che così si ottiene appena preparato è di un color giallo intenso, ma tale colorazione non dura che qualche ora, perchè sia conservato sott'acqua, sia comunque essiccato esso si trasforma in un prodotto completamente bianco. Contemporamente si ha ancora trasformazione della forma cristallina, inquantochè la massa voluminosa di finissimi aghetti gialli che si forma immediatamente aggiungendo ammoniaca alla soluzione del nitrato o del solfato mano mano che diventa bianca si ritrae e precipita in fondo in forma di un deposito di microscopici prismi duri, bianchi, trasparenti uguali alla amfi-ammidina, che è stata superiormente descritta. Questa, modificazione gialla-labile, che ha una esistenza di poche ore, non è un sale ammonico dell'amfi-ammidina, perchè essa si forma in seno alla soluzione del nitrato alle prime goccie di $NH^3$ diluita quando la reazione è ancora fortemente acida. Bisogna quindi ammettere che l'ammidina dell'acido c. i. a. i. esista in due modificazioni isomeriche, una bianca e stabile che si ottiene direttamente nella trasformazione spontanea del sale ammonico dell'acido c. i. a. i. ed una giallo-labile che si ottiene per azione degli acidi minerali sulla forma sta-

(¹) Determinato come NO coll'apparecchio di Schultze e Tiemann.

bile, e che la forma labile si trasformi spontaneamente nella forma stabile sia allo stato solido che in soluzione.

L'amfi-ammidina (bianca-stabile) non fonde: verso i 170° comincia a contrarsi ed a imbrunire; la carbonizzazione è completa a 185°. Essa è insolubile nei comuni solventi: bollita lungamente nell'acqua si scioglie con ingiallimento della soluzione e sviluppo di ammoniaca. Dalla soluzione, concentrata a b. m. cristallizza una sostanza bianca in forma di fini aghi che tendono a disporsi a ventaglio.

Le analisi dell'amfi-ammidina hanno dato le seguenti cifre:

Calcolato per $C^3H^6O^3N^4$: C 24,6; H 4,1; N 38,3.

Trovato: C 24,4; H 4,9: N 37,4

Per considerazioni, che saranno svolte alla fine del seguente capitolo si assegnano alle due ammidine dell'ac. c. i. a. i. superiormente descritte le due seguenti formole di costituzione.

$$\begin{array}{l} NH^2 . C = NH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; /OH \\ \quad\;\; C = N \\ \quad\;\; | \qquad\;\; /OH \\ HO - C = N \end{array} \quad \underset{\text{Acidi minerali} \longrightarrow}{\overset{\longleftarrow \text{ spontaneamente}}{\rightleftharpoons}} \quad \begin{array}{l} NH^2 - C = NH \\ \qquad\;\; | = N\diagdown \\ \qquad\;\; C \qquad OH \\ \qquad\;\; | \qquad /OH \\ \qquad\;\; C = N \end{array}$$

| ammidina dell'ac. amfi. c. i. a. i. (bianca-stabile) | ammidina dell'ac. sin. c. i. a. i. (gialla-labile) |
|---|---|

L'amfi-ammidina salificata con acidi minerali si trasforma completamente nei sali della sin-ammidina.

La sin-ammidina (gialla-labile) sospesa in acqua, in poche ore si trasforma completamente e spontaneamente nell'amfi-ammidina (bianca-stabile).

*Trasformazione del sale ammonico dell'acido c. i. a. i. nella anti-ammidina.* — Il sale biammonico dell'ac. c. i. a. i., mentre è abbastanza solubile nell'acqua fredda, non è solubile quasi affatto nell'ammoniaca concentrata e fredda: purtuttavia se la sospensione (gr. 5 di sale biammonico in 50 cc. di $NH^3$ conc.) si lascia stare per alcuni giorni in una bevutina chiusa, esso sale finisce per sciogliersi quasi completamente e se a questo punto si filtra e si lascia evaporare il filtrato all'aperto, mano mano che evapora l'ammoniaca, si deposita in finissimi aghi gialli una sostanza, che non è più il sale biammonico dell'ac. c. i. a. i,. ma una sua ammidina diversa

dalle precedenti e precisamente la anti-ammidina. Questa trasformazione può ottenersi più agevolmente, quando la sospensione del sale biammonico dell'ammoniaca conc. venga tenuta per alcuni minuti su bagno-maria bollente fino a soluzione completa: allora versando la soluzione su un largo cristallizzatore si ha per raffreddamento e successiva evaporazione nell'ammoniaca la cristallizzazione della anti-ammidina. Per purificarla è opportuno ridiscioglierla in 500 cc. di $NH^3$ concentrata e fredda, filtrare la soluzione dello scarso residuo insolubile e attenderne la cristallizzazione dopo evaporazione dell'eccesso di ammoniaca.

La anti-ammidina dà un nitrato e un solfato cristallizzati,

Per preparare il nitrato, la anti-ammidina sospesa in poca acqua, è sciolta nella minima quantità possibile di acido nitrico diluito (1 volume d'$HNO^3$ dei reattivi con 2 volumi d'acqua) lasciando poi svaporare nel vuoto la soluzione. Cristallizza il nitrato della anti-ammidina in lunghi aghi o in tavole rombiche. Esso fonde a 120° come il nitrato della sin-ammidina. Dà pure le medesime reazioni con $FeCl^3$, acetato di Cu ecc. e analizzato presenta la medesima composizione.

Calc. per $C^3H^6O^3N^4.HNO^3$: C 17,2; H 3,3; N 33,5; N nitrico 6,7

Trovato: C 17,2; H 3,6; N 34,1; N nitrico 7,9

In modo analogo si può preparare il solfato il quale, evaporandone la soluzione nel vuoto cristallizza in masse grossolanamente cubiche, bianche e trasparenti. Fonde con decomposizione a 145°.

Dalla soluzione del nitrato della anti-ammidina o del solfato ora si può ottenere la anti-ammidina pura precipitandola con ammoniaca diluita a goccia a goccia fino a che il liquido assume reazione alcalina alla carta di tornasole. La precipitazione incomincia alle prime goccie e si prosegue fino a che il liquido si rapprende in una massa. Il precipitato è di color giallo intenso ed appare al microscopio costituito da fini aghi gialli; filtrato alla pompa, lavato con acqua e seccato in essiccatore esso ha dato i seguenti numeri:

Calcolato per $C^3H^6O^3N^4$: C 24,6; H 4,1; N 38,3

Trovato: C 24,2; H 4,4; N 39,0

La anti-ammidina è discretamente solubile in acqua bollente e, a differenza dell'amfi-ammidina che è insolubile a freddo e si altera per l'ebollizione, cristallizza per raffreddamento della soluzione. Cristallizza anche dall'alcool bollente, in cui è un poco solubile. E' in-

solubile negli altri solventi organici. In ammoniaca concentrata è, a differenza della anti molto solubile. La soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rosso-viola, con acetato di rame un precipitato amorfo verde scuro, con nitrato mercurico un precipitato giallo-arancio. con acetato di piombo un precipitato giallo-chiaro, con nitrato d'argento un precipitato che all'ebollizione annerisce e dà specchio metallico. La differenza principale fra il nitrato della anti- e della sin-ammidina è questa: le soluzioni dei due nitrati trattate con $NH^3$ danno ambedue un precipitato di lini aghi gialli, però il precipitato della sin- è labile ossia spontaneamente (sia allo stato solido, che in soluzione) diventa bianco, mentre quello corrispondente alla anti-amidina è stabile e rimane invariabilmente giallo.

*Azione del nitrito sodico sui sali della anti-ammidina.* — Grammi cinque di solfato (di nitrato) della anti-ammidina sono sciolti in circa 40 cc. d'acqua. Alla soluzione raffreddata con acqua corrente si aggiungono 17 cc. di una soluzione al 10 $^0/_0$ di nitrito sodico facendola cadere da una buretta a circa due cc. alla volta. Ad ogni aggiunta si ha viva effervescenza per sviluppo di un gas inodoro ($N^2O$) mentre incomincia a formarsi un precipitato che sempre più aumenta fino a che il liquido assume la consistenza di una pasta. Il precipitato filtrato alla pompa, e lavato, viene poi spappolato in circa 100 cc. d'acqua che si portano all'ebollizione, con che non tutto il precipitato si scioglie: ciò nonostante si filtra bollente trascurando il residuo insolubile. Dalla soluzione per raffreddamento cristallizzano aghi microscopici, che si purificano ricristallizzandoli dall'acqua boilente.

Al disopra di 200° si decompone carbonizzandosi e distillando un liquido nero.

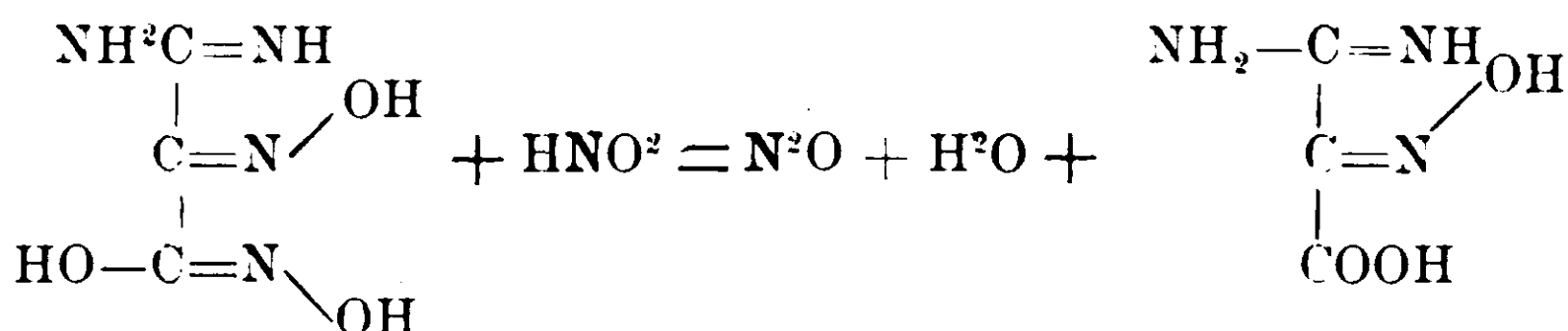
È molto solubile nell'acqua bollente pochissimo nella fredda-insolubile nei solventi organici. Si scioglie facilmente con l'aggiunta dell'ammoniaca dando un liquido giallo, che tenuto su bagno-maria, mano mano che evapora l'ammoniaca aggiunta, diventa incolore mentre lascia cristallizzare gli aghi della sostanza originaria. Più difficilmente si scioglie aggiungendo HCl e per agevolare la soluzione, si riscalda a leggero calore dalla soluzione calda e incolora, che pur contiene un eccesso di HCl. cristallizza per raffredamento la sostanza originaria inalterata.

La soluzione, satura a freddo, non precipita nè cogli acetati di Cu e di Pb. nè coi nitrati argentico e mercuroso. Con $FeCl^3$ dà una debole colorazione giallo-marsala. Con solfato ferroso ed acetato sodico non dà colorazione, ma dà una intensa colorazione bleu con solfato ferroso ed una traccia di potassa o di ammoniaca. Analizzata ha dato i seguenti numeri:

Calcolato per $C^3H^5N^3O^3 + {}^1/_2H^2O$ : C 25.7; H 4.2; N 30.0

Trovato : C 25.5: H 4.9; N 30.4

Essa, evidentemente è l'ammidina dell'acido ciano-isonitroso-(anti)-acetico formatosi secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} NH^2C{=}NH \\ \quad | \qquad\ /OH \\ \quad C{=}N \\ \quad | \\ HO{-}C{=}N \\ \qquad\qquad \backslash OH \end{array} + HNO^2 = N^2O + H^2O + \begin{array}{l} NH_2{-}C{=}NH \\ \qquad\ | \qquad /OH \\ \qquad\ C{=}N \\ \qquad\ | \\ \qquad\ COOH \end{array}$$

*Azione del nitrito sodico sui sali della sin-ammidina.* — Gr. 5 di solfato (o nitrato) della sin-ammidina sono trattati con 17 cc. di una soluzione al 10 % di nitrito sodico in modo identico a quello descritto per la anti-ammidina. Si osservano i medesimi fenomeni: ingiallimento della soluzione, sviluppo della $N^2O$, formazione di un precipitato. che in questo caso però ha un'apparenza colloidale. Se ora questo precipitato è fatto bollire in circa 100 cc. d'acqua, solo una porzione di esso entra in soluzione e filtrando a caldo, la porzione sciolta cristallizza per raffreddamento in aghi microscopici del tutto identici a quelli che si ottengono nella azione del nitrito sodico sui sali della anti ammidina ossia all'ammidina dell'acido ciano-isonitroso (anti) acetico.

La sostanza rimasta nel filtro e che è praticamente insolubile nell'acqua bollente, viene sciolta in acqua leggermente ammoniacale. La soluzione gialla che così si ottiene svaporata a bagno-maria, forma croste bianche, che al microscopio appaiono costituite da minutissimi prismetti i quali, all'analisi, si dimostrano isomeri colla sostanza cristallizzata in aghi microscopici,

Calcolato per $C^3H^5O^3N^3$: C 27.4; H 3.7; N 32.0

Trovato: C 27.8; H 4.1; N 32.6

I prismetti sono pure solubili in acido cloridrico diluito dando una soluzione incolora, che, svaporando a bagno maria lascia depo-

sitare la sostanza originaria in forma di cristallini trasparenti. In acqua bollente essi sono pochissimi solubili, purtuttavia tale soluzione dà con solfato ferroso ed acetato sodico (KOH o $NH^3$) una intensa colorazione bleu, con $FeCl^3$ una colorazione marsala, nessun precipitato coi soliti reattivi metallici. I prismetti non fondono ma carbonizzano vicino ai 300°.

Essa è isomera colla sostanza $C^3H^5O^3N^3$ sopradescritta ed è precisamente l'ammidina dell'acido ciano-isonitroso (sin) acetico, cosicchè nell'azione del nitrito sodico sui sali dalla sinammidina dell'ac. c. i. a. i si ottengono i due isomeri sin- ed anti- dell'acido ammidin-ciano-isonitroso-acetico. Ciò si spiega per il fatto, che la sin- ammidina (I) dell'ac. c. i. a. i (giallo -labile) si trasforma spontaneamente in soluzione nella isomera (II) amfi-ammidina (biancastabile), per cui la formazione delle due ammidine dell'ac. cianoisonitroso-acetico (III e IV) viene facilmente resa intelligibile:

$NH^2$ . C=NH
|
C=N\OH
|
HO . C=N/OH
(I)

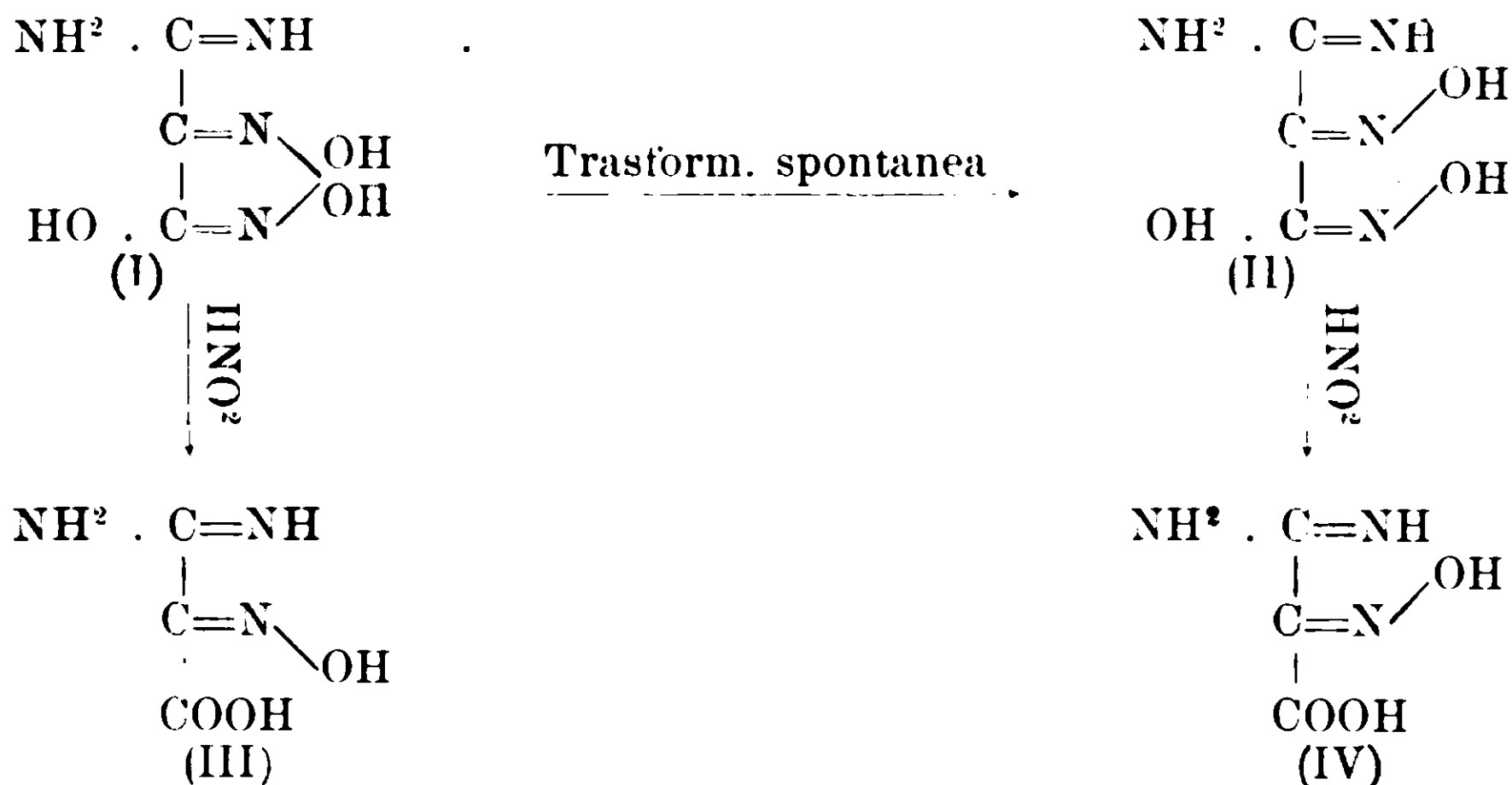
Trasform. spontanea →

$NH^2$ . C=NH
|
C=N/OH
|
OH . C=N/OH
(II)

↓ $HNO^2$ (I → III)

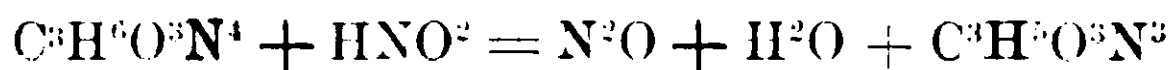
↓ $HNO^2$ (II → IV)

$NH^2$ . C=NH
|
C=N\OH
|
COOH
(III)

$NH^2$ . C=NH
|
C=N/OH
|
COOH
(IV)

*Trasformazione dell'ammidina dell'acido ciano-isonitroso (anti) acetico nell'ammidina dell'acido ciano-isonitroso (sin) acetico.* - Un grammo dell'ammidina dell'acido ciano-isonitroso (anti) acetico è trattato con 35 cc. d'acqua. La sostanza a freddo non si scioglie in modo apprezzabile ma si scioglie facilmente coll'ebollizione e ricristallizza per raffreddamento. Aggiungendo ora 5 cc. di HCl concentrato (con che a freddo si ha soltanto soluzione parziale della sostanza,) e tenendo il tutto a b. m. si ha dapprima soluzione completa della sostanza e poi per evaporazione della soluzione cloridrica fino

a circa 7-8 cc., si ha formazione di tavole cristalline e splendenti, che si filtrano e si lavano abbondantemente con acqua. Mentre il grammo della anti-aummidina era solubile in 35 cc. d'acqua bollente, queste tavole cristalline (circa $^{1}/_{2}$ gr.) non sono ora solubili completamente per prolungata ebollizione in 500 cc d'acqua. La soluzione invece avviene rapidamente coll' aggiunta di qualche goccia d'ammoniaca e la soluzione ammoniacale gialla, svaporata a bagno maria lascia depositare croste cristalline che al microscopio si dimostrano identiche ai prismetti dell'ammidina dell'acido ciano-isonitroso (sin) acetico. Che effettivamente l'ammidina dell'acido ciano-isonitroso (anti) acetico si trasformi per azione prolungata a bagno-maria dell'acido cloridrico diluito nella sua forma-sin è dimostrato dal cambiamento della torma cristallina, dal cambiamento della solubilità in acqua (la forma sin - è oltre trenta volte più insolubile nell'acqua bollente della forma - anti) e dal fatto, che mentre la soluzione della sostanza iniziale non dava alcuna reazione con solfato ferroso ed acetato sodico, la soluzione della sostanza che si ottiene in questa trasformazione dà coi due reattivi una intensa colorazione bleu. Tutte le altre proprietà di questa sostanza sono identiche con quelle della forma sin – già descritte.

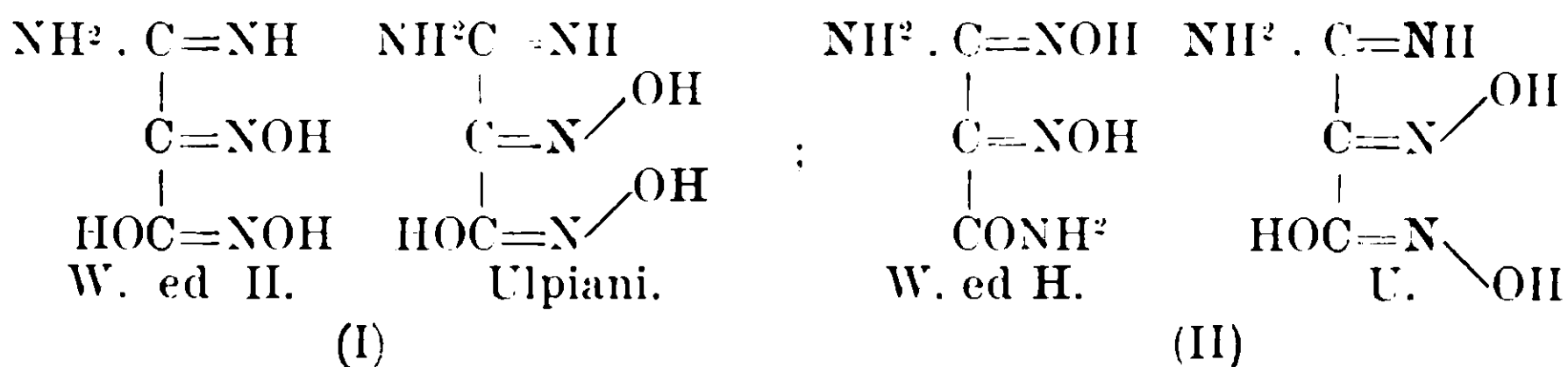
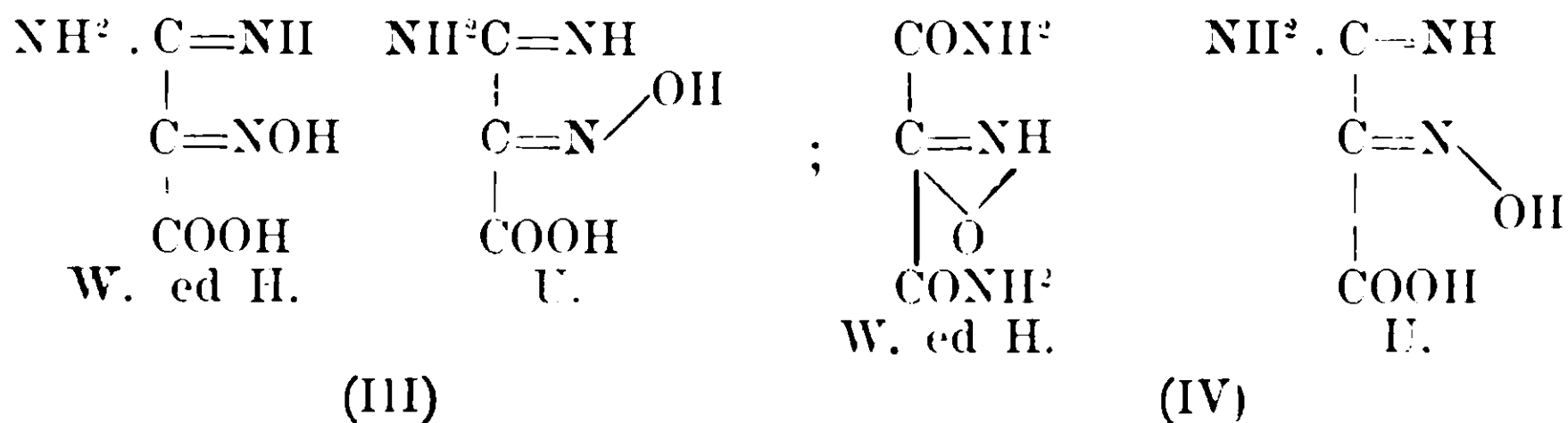
*Costituzione dei prodotti* $C^3H^6O^3N^4$ e $C^3H^5O^3N^3$. – **Wieland** ed **Hess**, trattando la soluzione eterea di formilcloridossima, secondo le prescrizioni di Nef, con ammoniaca concentrata hanno ottenuto insieme ad altri prodotti due sostanze identiche per le loro proprietà fisiche e chimiche alle due ammidine della formola $C^3H^6O^3N^3$ da me superiormente descritte come ammidine (amfi) ed (anti) dell' acido c. i. a. i. Così pure da queste due sostanze per azione del nitrito sodico e di un acido minerale secondo l'equazione:

$$C^3H^6O^3N^4 + HNO^2 = N^2O + H^2O + C^3H^5O^3N^3$$

hanno ottenuto due isomeri identici alle due ammidine $C^3H^5O^3N^3$ da me superiormente descritte come ammidine (sin ed anti) dell'acido ciano-isonitrosoacetico.

Le differenze fra le formule di struttura adottate da Wieland ed Hess e da me per i quattro prodotti emergono dal seguente specchio.

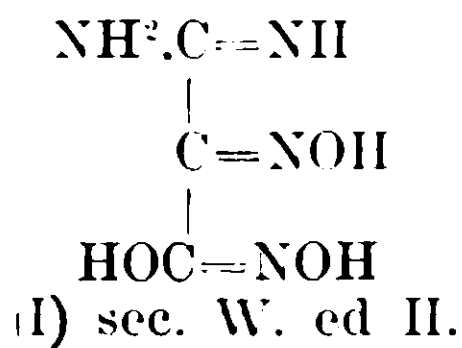
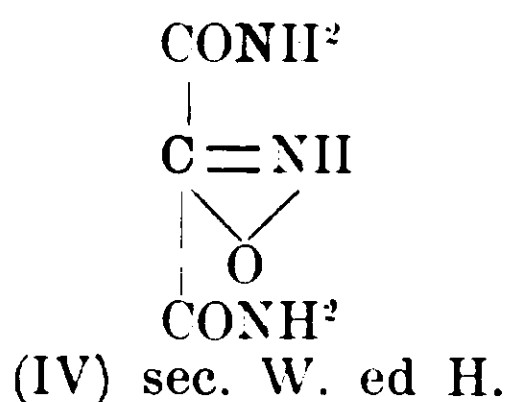
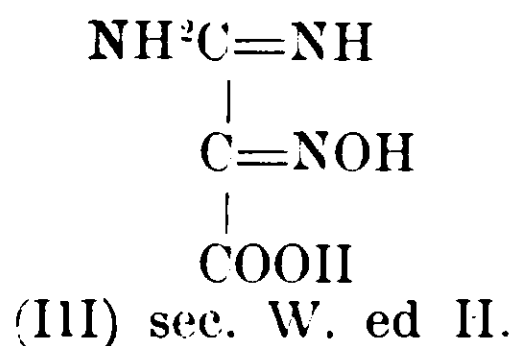
per i due prodotti $C^3H^6O^3N^4$:

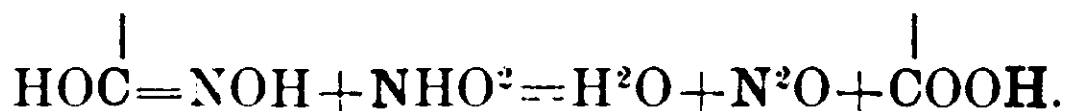
per i due prodotti $C^3H^5O^3N^3$:

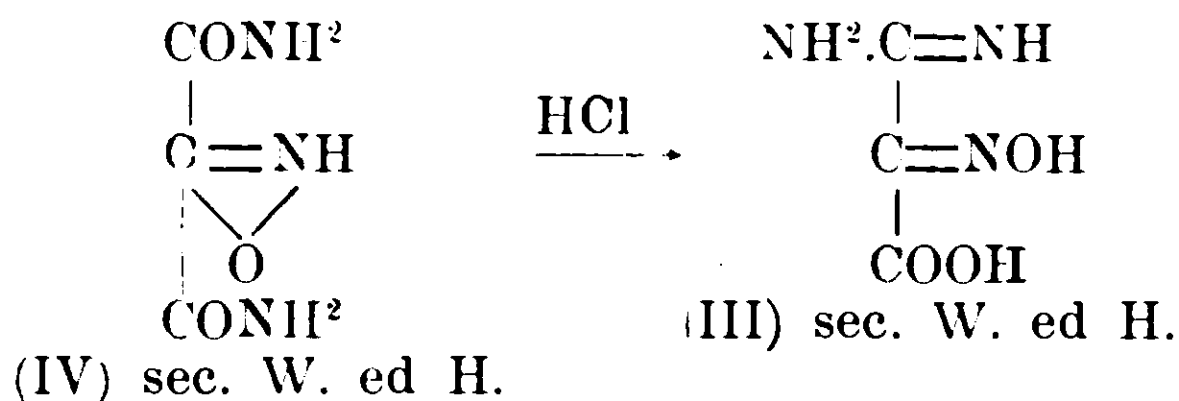
```
NH2 . C=NH      NH2C=NH             CONH2          NH2 . C=NH
      |              |    /OH         |                  |
      C=NOH          C=N/        ;    C=NH               C=N\
      |              |                |\ /               |    \
      COOH           COOH             | O                |     OH
   W. ed H.          U.               CONH2              COOH
                                   W. ed H.              U.
           (III)                              (IV)
```

In breve, mentre per Wieland ed Hess i prodotti II e IV sono rispettivamente isomeri di struttura di fronte ai prodotti I e III, secondo la mia ipotesi tutti e quattro i prodotti sono ammidine e la isomeria fra i prodotti I e II e fra i prodotti III e IV è puramente sterica.

Le ragioni che mi costringono ad adottare la spiegazione stereoisomerica per le isomerie sopracitate sono le seguenti:

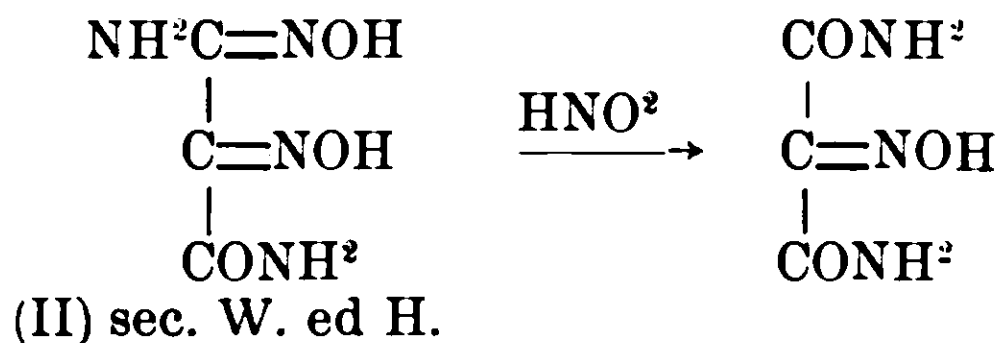
I. — In primo luogo non è possibile spiegare colle formule di Wieland ed Hess il fenomeno da me sicuramente constatato, che cioè dal prodotto I si ottengono per azione del nitrito sodico i due isomeri $C^3H^5O^3N^3$ contemporaneamente. Essendo d'accordo nell'assegnare al prodotto I la formula:

```
NH2.C=NH
    |
    C=NOH
    |
  HOC=NOH
(I) sec. W. ed H.
```

non è possibile che da questo per azione del nitrito sodico si formano insieme i prodotti III e IV colle formule loro assegnate da Wieland ed Hess:

La formazione del prodotto III è intelligibile ma non quella del prodotto IV perchè il gruppo ac. idrossammico del prodotto I con $HNO^2$ non può dare che il gruppo carbossilico e non l'amidico

$$\overset{|}{HOC}=NOH+NHO^2=H^2O+N^2O+\overset{|}{C}OOH.$$

II. — Del pari, colle formule di struttura assegnato da Wieland ed Hess ai due isomeri $C^3H^5O^3N^3$ diventa inesplicabile la trasformazione del prodotto IV nel III, quando la sua soluzione cloridrica è svaporata a bagno maria:

$$\begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ C=NH \\ |\diagdown\diagup \\ |\ O \\ CONH^2 \\ \text{(IV) sec. W. ed H.} \end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{c} NH^2.C=NH \\ | \\ C=NOH \\ | \\ COOH \\ \text{(III) sec. W. ed H.} \end{array}$$

non essendo possibile la trasformazione di un gruppo amidico in ammidinico in presenza di un eccesso d'acido cloridrico. Tale trasformazione è invece intelligibile colle formole da me adottate.

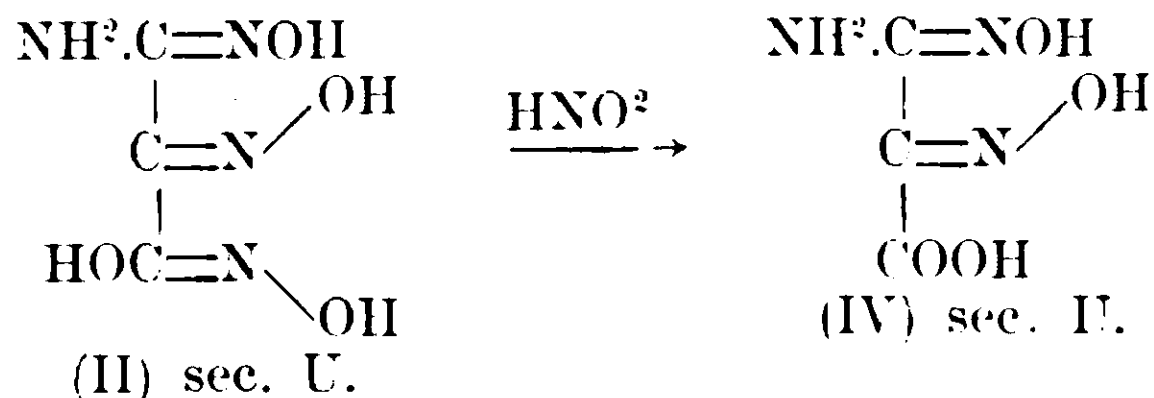
**(1) La Whiteley (Journ. Chem. Soc., *77*, p. 1043) facendo agire un eccesso di $HNO^2$ sulla isonitroso-malouamide ottiene un prodotto cui assegna la formola $(CONH^2)^2.C(NO)NO^2$ Wieland ed Hess oltre a trovare ingiustificata la formula pseudo uitrolica di questo composto, trovano una grande analogia fra le proprietà del prodotto descritto dalla Whitoley e quelle del prodotto IV. In breve Wieland ed Hess ammetterebbero che la isonitroso-malonamide possa isomerizzarsi in presenza di un eccesso di acido isonitroso. Mettendomi nelle condizioni sperimentali volute io non ho potuto constatare l'isomerizzazione della isonitroso-malouamide per azione dell'acido nitroso. D'altra parte l'esistenza di un isomero della isonitroso-malonamide non è stato confermato da Conrad e Schultze (Ber., *42*, p. 732). Inoltre mi sembra molto strano che un aggruppamento così labile come $-\underset{\diagdown O \diagup}{C=NH}$, la cui possibile esistenza è stata ammessa solo in teoria, per spiegare le trasformazioni di Beckmanu, possa appartenere ad un composto stabile come il prodotto IV, che può essere lungamente bollito con acqua, e può senza alterarsi essere evaporato a baguo maria in presenza di ammoniaca e di acido cloridrico e che fonde al disopra di 215°.**

III. — Assegnando secondo Wieland ed Hess al prodotto II la forma amidossimica, il prodotto IV che si ottiene per azione dell'acido nitroso sul prodotto II, deve forzatamente essere la isonitroso-malonamide:

Si ottiene invece un prodotto diverso dalla isonitroso-malonamide, cosicchè Wieland ed Hess sono costretti a considerarlo come un isomero e precisamente come isonitroso-malonamide in cui al posto del gruppo $=C=NOH$ sia il gruppo, nitril-ossido, $=C-NH$ (¹).

Questo isomero differirebbe dalla isonitroso-malonamide oltrechè per altre proprietà, per il fatto che con solfato ferroso ed acetato sodico non dà la intensa colorazione bleu, che dà la isonitroso-malonamide. Ed effettivamente in presenza di acetato sodico il prodotto IV non dà colorazione con solfato ferroso, ma la sua soluzione satura a freddo, pur essendo questo prodotto straordinariamente poco solubile nell'acqua fredda, dà con una traccia di alcali e di solfato ferroso una magnifica colorazione bleu, identica a quella offerta nelle medesime condizioni dalla isonitroso-malonamide, dall'acido violurico e dimetii-violurico, dalla isonitroso-malomegranidina ecc., e che universalmente si ritiene determinata dalla contemporanea presenza in questi composti del gruppo isonitroso e dell'amidogeno.

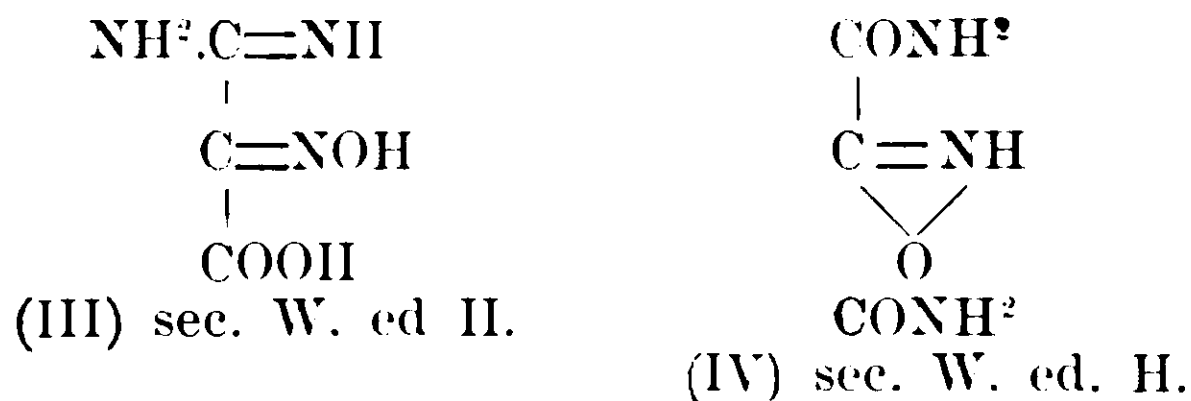
Emerge da tutto questo una irreducibile contraddizione. Volendo assegnare al prodotto II la formola amidossimica di Wieland ed Hess si ha che nel prodotto IV si deve ammettere e non ammettere la presenza del gruppo $= NOH$, cioè si deve ammetterla per spiegare la sua caratteristica reazione con solfato ferroso ed alcali, e nel contempo si deve escluderla altrimenti il prodotto IV per la sua genesi dovrebbe risultare identico alla isonitroso-malonamide, il che non è. Questa contraddizione non esiste adottando le formole ammidimiche da me proposte:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l} NH^2.C{=}NOH \\ \quad | \\ \quad C{=}N \diagup OH \\ \quad | \\ HOC{=}N \diagdown OH \end{array} & \xrightarrow{HNO^2} & \begin{array}{l} NH^2.C{=}NOH \\ \quad | \\ \quad C{=}N \diagup OH \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}
\end{array}
$$

(II) sec. U. (IV) sec. U.

D'altra parte il comportamento chimico e fisico dei prodotti in parola parla più per differenze steriche in composti strutturuidentici che non per vere differenze strutturali. I prodotti $C^3H^6O^3N^4$ presentano il medesimo comportamento chimico e solo differiscono per il colore, la forma cristallina, la fusione e la solubilità.

Più convincente è il confronto fra i due composti $C^3H^5O^3N^3$. Assegnando ad essi le formule di Wieland ed Hess:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} NH^2.C{=}NH \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ COOH \end{array} & \qquad & \begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ C{=}NH \\ \diagdown\diagup \\ O \\ CONH^2 \end{array}
\end{array}
$$

(III) sec. W. ed H. (IV) sec. W. ed. H.

si avrebbe che nessuno dei tre gruppi del prodotto III è identico al corrispondente del IV (gruppo ammidico, isonitroso e carbossilico del III gruppo; amidico, nitrilossido e amidico del IV). Eppure questi composti hanno il medesimo comportamento chimico ossia non danno precipitati con acetato di Cu e di Pb e con nitrato di Ag e di Hg^oso^ con $FeCl^3$ danno la medesima debole colorazione marsala e danno la medesima colorazione bleu intensa con solfato ferroso ed alcali. Soprattutto identico è il loro carattere amfotero che dimostra un medesimo equilibrio elettrico fra i gruppi costituitivi delle loro molecole, cosicchè essi si sciolgono identicamente nell'acido cloridrico dando una soluzione incolora e identicamente si sciolgono nell'ammoniaca dando soluzioni gialle, che svaporate a bagno maria lasciano cristallizzare il prodotto originario inalterato. Anche le loro proprietà fisiche si assomigliano: sono poco solubili nell'acqua e insolubili nei solventi organici e non presentano un vero punto di fusione, ma di carbonizzazione. Inoltre per essi pure vale la legge, riconosciuta valida nel campo dei stereo-isomeri, che cioè il prodotto più stabile (il IV) sia nel contempo il più insolubile e il più resistente al calore.

Circa alle ragioni per cui ai singoli corpi ottenuti nell'azione dell'ammoniaca sull'acido metafulminurico ho creduto poter stabilire le sopra assegnate formule di struttura, esse sono le seguenti:

Come ho esposto di sopra, sciogliendo il sale ammonico dell'acido c. i. a. i nell'acqua, dalla soluzione limpida si deposita col tempo spontaneamente l'amidina bianca stabile dell'acido c. i. a. i (I) Se ora si filtra nel filtrato si trova circa il 40 % di isofulminurato d'ammonio. La reazione avviene dunque in due sensi e per essa ho creduto di dover adottare il seguente schema:

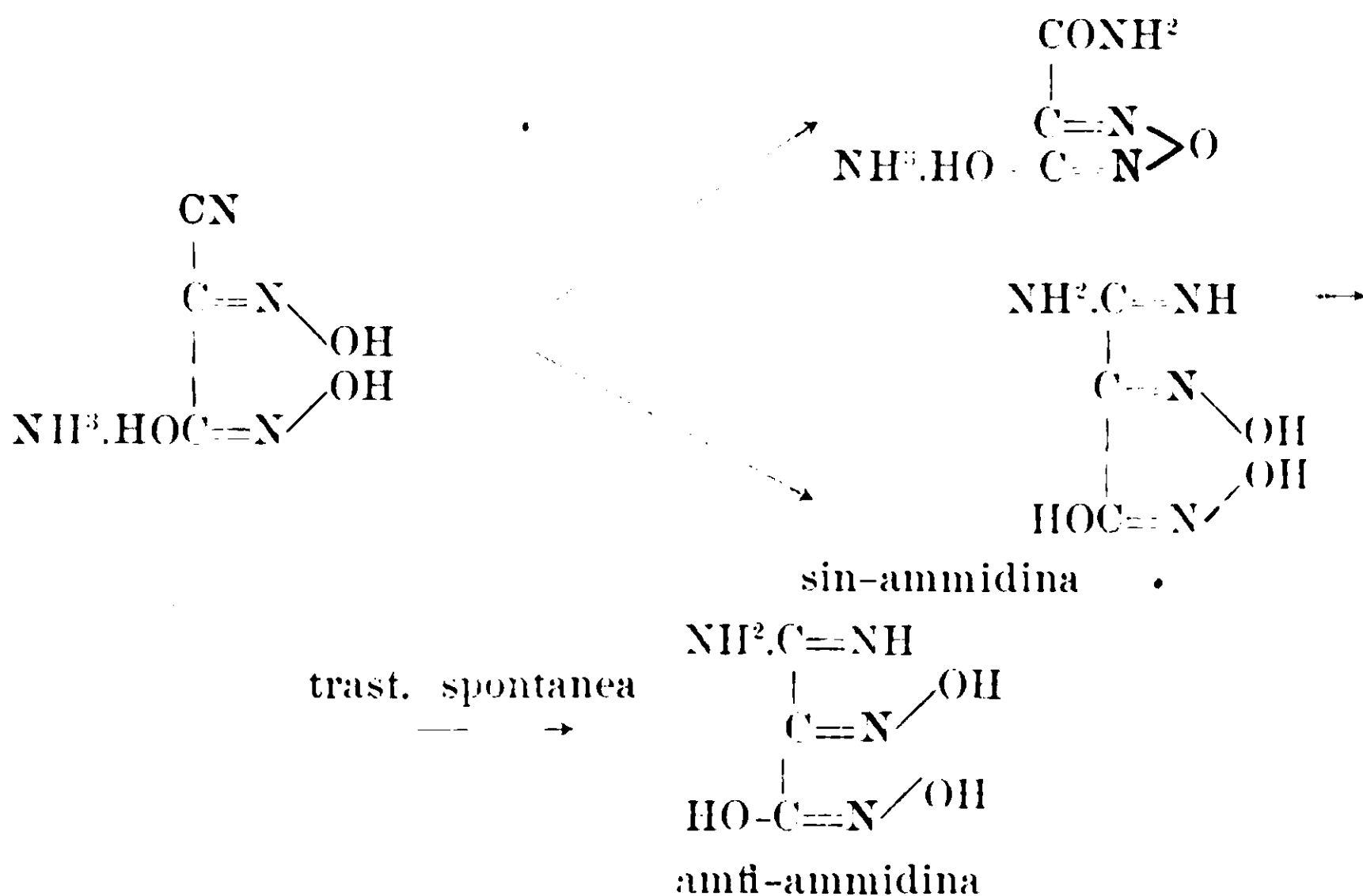
CN
|
C=N\ OH
|   / OH
$NH^3$.HOC=N/

→ CONH²
|
C=N
C—N >O
$NH^3$.HO

→ $NH^2$.C=NH →
|
C=N\ OH
|   / OH
HOC=N/

sin-ammidina

trast. spontanea →

$NH^2$.C=NH
|      / OH
C=N/
|
HO-C=N/ OH

amfi-ammidina

come quello che meglio spiega la spontaneità della trasformazione amfiammidina e la genesi dell'acido isofulminurico. Nel 1° caso si ha migrazione di una molecola d'acqua da due ossidrili nitrosi sul gruppo ciano con formazione di un gruppo amidico e chiusura dell'anello furazanico, — nel 2° caso si ha migrazione del $NH^3$ sul gruppo ammidico e formazione dell'ammidina labile.

Sciogliendo invece il sale ammonico dell'ac. c. i. a. i nell'ammoniaca concentrata si ha una soluzione limpida e rossa, la quale lasciata in un cristallizzatore, mano mano che evapora l'ammoniaca fa depositare l'antiammidina dell'acido c. i. a. i (I). A deposizione completa, se si filtra si ha che il filtrato non contiene tracce di acido isofulminurico, ma solo ossalato d'ammonio. Per spiegare questo comportamento credo necessario ammettere, che sotto l'influenza del-

l'ammoniaca concentrata si abbia tale un mutamento nella posizione sterica dei due ossidrili nitrosi da rendere impossibile la chiusura dell'anello furazanico. Tale condizione è soltanto realizzata dalla forma antigliossimica.

## Capitolo V.

### Azione della soda sull'ac. metafulminurico.

L'acido metafulminurico si comporta di fronte alla soda come coll'ammoniaca ossia nell'atto stesso della sua salificazione si trasforma in acido c.i.a.i. Una soluzione eterea o alcoolica di ac. metafulminurico trattata con alcoolato sodico fino a reazione alcalina dà un precipitato che seccato su mattonella si presenta come una polvere gialla e leggera. Detta polvere sciolta in acqua, acidificata con ac. cloridrico ed estratta con etere non ridà l'ac. metafulminurico da cui si era partiti ma l'ac. c.i.a.i : essa è quindi il sale sodico dell'acido c.i.a.i.

L'acido ciano-isonitroso-aceto-idrossammico dà colla soda un sale monosodico e un sale bisodico.

*a)* Evoluzione dell'acido metafulminurico in presenza di 1 equivalente di soda.

*Sale monosodico dell'acido-isonitroso-aceto-idrossammico.* — gr. 5 di acido metafulminurico o di acido c.i.a.i sono sciolti in circa 50 cmc. d'alcool: si aggiungono altri 50 cmc. d'alcool in cui sono stati sciolti gr. 0,62 di sodio metalico (1 equiv.) Si ha subito formazione di un abbondante precipitato color giallo chiaro che filtrato, lavato con alcool ed etere e seccato nel vuoto dà all'analisi i seguenti numeri:

| Calcolato per sale monosodico $C^3N^3O^3H^2Na$ | Calcolato per sale bisodico $C^3N^3O^3HNa^2$ | Trovato |
|---|---|---|
| N 27,8 | 24,2 | 25.3 |
| Na 15,2 | 26,5 | 16,1 |

La sostanza è evidentemente il sale monosodico dell'acido c.i.a.i. mescolato a un po' di sale bisodico del medesimo acido e infatti sciogliendo in acqua la sostanza ed estraendo con etere la soluzione acidificata con acido cloridrico si hanno dall'etere i caratteristici esagoni dell'acido c. i. a. i. Non è posssibile una purificazione del prodotto per cristallizzazione, perchè esso è soltanto solubile in acqua ma in seno all'acqua rapidamente si trasforma.

*Evoluzione del sale monosodico in seno all'acqua. Sale sodico rosso e corrispondente acido arancio.* — gr. 10 di sale monosodico secco sono bagnati con 10 cmc. d'acqua. La massima parte del sale si discioglie cosicchè si ha una pasta fluida e mobile color giallo che però, lasciata stare, diventa sempre più densa e più rossa. Dopo circa quattro ore il recipiente può essere capovolto senza che il contenuto si rovesci. A questo punto si filtra e si lava con poca acqua e poi con alcool. Resta sul filtro una sostanza di un bel color-rosso che senz'altro essiccata e analizzata ha dato all'analisi i seguenti numeri:

| Calcolato | | Trovato |
|---|---|---|
| p. $C^3N^3O^3H^2Na+1\,{}^1/_2\,H^2O$ | | |
| N | 23,5 | 24,2 |
| Na | 12,8 | 12,9 |

Il sale monosodico rosso non è solubile nei solventi organici. Sciolto in acqua dà con cloruro ferrico una colorazione bruna, con acetato di Rame un precipitato verde, con nitrato d'argento un precipitato rossastro, con nitrato mercuroso nn precipitato giallo-scuro, con acetato di piombo un precipitato giallo-chiaro.

Risulta da quanto sopra, che il sale monosodico dell'acido c.i.a.i. si trasforma completamente nel sale rosso colla semplice permanenza neil' acqua per 4 ore alla temperatura ordinaria. Il sale rosso è un prodotto diverso dal sale monosodico dell'acido c, i. a. i. Mentre la soluzione di questo, appena preparato, se acidificata con HCl resta limpida ed estratta con etere, ridà l'ac. c. i. a. i. inalterato, la soluzione del sale rosso, acidificata nelle medesime condizioni, con HCl, dà un precipitato color arancio, che filtrato, lavato con acqua, alcool ed etere ha dato i seguenti numeri:

| Calcolato | | Trovato |
|---|---|---|
| per $C^3N^3O^3H^3$ | | |
| C | 27.9 | 27,4 |
| H | 2,3 | 2,9 |
| N | 32,5 | 32,8 |

Dalla analisi risulta che il prodotto color arancio è un isomero dell'acido c. i. a. i. Esso è l'acido corrispondente al sale rosso sopra descritto e infatti trattato con l'equivalente di NaOH ridà il sale rosso Esso è amorfo di color arancio, insolubile nell'acqua e nei solventi organici.

*Evoluzione dell'acido arancio in seno all'acqua → acido sciropposo.* L'acido arancio è praticamente insolubile nell'acqua. Agitando con acqua dell'acido arancio finamente polverizzato per qualche minuto e filtrando, si ha una soluzione limpida che non dà alcuna reazione coi soliti reattivi, ma tenendolo lungamente a contatto coll'acqua si nota, che lentamente si scioglie. Dopo un giorno l'acqua già dà con $FeCl^3$ una intensa colorazione rosso-viola, con acetato di Cu un precipitato insolubile in acido acetico con $AgNO^3$,$HgNO^3$ e acetato di Pb precipitati gialli.

L'etere non estrae nulla da questa soluzione e le acque estratte evaporate nel vuoto dànno uno sciroppo incristallizzabile.

L'ac. sciropposo dà intensa colorazione e precipitato bleu con solfato ferroso e acetato di Na.

*Ulteriore evoluzione del sale rosso → Sale sodico nero e corrispondente acido verde.* Come si è detto il sale rosso è abbastanza solubile nell'acqua fredda. Tale soluzione è di color rosso: lasciata a se stessa incomincia ad imbrunire e dopo 24 ore è perfettamente nera. A questo punto se si tratta con alcool e si lascia in riposo, precipita una sostanza bruna, che aderisce alle pareti del recipiente come una lacca nera, e che si purifica ridisciogliendola in acqua in cui è solubilissima e riprecipitandola con alcool. Analizzato ha dato:

| | Calcolato | Trovato |
|---|---|---|
| p. $C^3H^2O^3N^3Na + 1^1/_2\ H^2O$ | | |
| Na | 12,8 | 12,0 |
| N | 23,5 | 23,7 |

I numeri ottenuti concordano abbastanza bene — date le difficoltà che si oppongono alla purificazione e al perfetto essiccamento della sostanza con un sale, isomero del sale rosso, nella cui molecola, cioè per un'atomo di Na sono contenuti 3 atomi di N.

Alla medesima lacca nera si giunge o partendo dalla soluzione del sale monosodico dell'acido c. i. a. i. lasciandola a sè per un paio di giorni oppure lasciando a sè per un paio di giorni una soluzione d'acido c. i. a. i. trattata con 1 equivalente di NaOH.

La soluzione del sale sodico nero acidificata con HCl diventa color verde-menta brillante. Questa colorazione dopo qualche giorno scompare. In nessun modo nè questo acido verde, nè i prodotti della sua ulteriore evoluzione sono stati potuti isolare nè per estrazioni con etere, nè per evaporazione nel vuoto.

L'evoluzione dell'acido c. i. a. i. in presenza di un equivalente di soda può essere così riassunto:

In un 1° tempo si forma il sale monosodico dell'acido c. i. a. i., di color giallo, la cui esistenza in soluzione acquosa è breve e solo può essere dimostrato, quando appena avvenuta la neutralizzazione si acidifichi con HCl e si estragga con etere, dalla cui evaporazione si riottiene l'acido c. i. a. i. inalterato.

In un 2° tempo, lasciando stare cioè la soluzione del sale precedente per circa quattro ore, la soluzione dapprima da gialla si fa rossa e poi precipita un sale monosodico rosso: acidificando con HCl dal sale rosso si ha l'acido arancio, insolubile nell'acqua.

Da ultimo, se invece di quattro ore si lascia stare la soluzione del sale giallo per 24 ore si ha una soluzione nera, da cui con alcool precipita un sale monosodico nero, che con HCl dà una soluzione verde.

Si ha dunque una evoluzione in tre tappe — sale giallo, sale rosso e sale nero, a cui corrispondono rispettivamente l'acido c. i. a. i. bianco e cristallino, l'acido arancio-insolubile e l'acido verde non isolabile dalla soluzione.

*b)* — Evoluzione dell'acido metafulminurico in presenza di 2 equivalenti di soda.

*Sale bisodico dell'ac. c. i. a. i.* — Se invece di trattare una soluzione alcoolica di acidometafulminurico o di ac. c. i. a. i. con 1 equivalente di alcoolato sodico, si tratta con 2 eq. si ha egualmente la formazione di un precipitato giallo ed amorfo, che però analizzato si dimostra essere il sale bisodico dell'acido c. i. a. i.

Calcolato per $C^3HN^3O^3Na^2 + 3H^2O$: Na % 20,2; N % 18,4.

Trovato: » 20.6; » 18,9.

La soluzione acquosa del sale bisodico appena preparata dà le medesime reazioni del sale monosodico e se è acidificata ed estratta con etere, dà per evaporazione dell'etere l'acido c. i. a. i.

*Evoluzione in soluzione acquosa del sale bisodico dell'acido c. i. a. i.* — Gr. 10 di sale bisodico dell'acido c. i. a. i. sono trattati a freddo con 10 cc. d'acqua. Il sale si scioglie quasi completamente, ma dopo pochi minuti incomincia a precipitare, sicchè si ha una pasta, che diventa sempre più densa e sempre più giallo-arancio. Dopo un'ora la massa è così densa, che si può capovolgere il recipiente senza che si stacchi dal fondo. Dopo sei ore si filtra e si lava con alcool.

Rendimento quasi quantitativo. Il nuovo prodotto può essere cristallizzato dall'acqua. A queste fine gr. 5 di esso vengono sciolti a leggero calore in 7 1/2 cc. d'acqua: la sostanza, che è poco solubile nell'acqua fredda cristallizza in tavole trasparenti di un giallo acceso. Analizzata ha dato i seguenti risultati:

Calcolato per $C^3N^3O^3HNa^2 + 2H^2O$: N % 20,0 ; Na % 22,0.

Trovato: » 19,9 ; » 21,5.

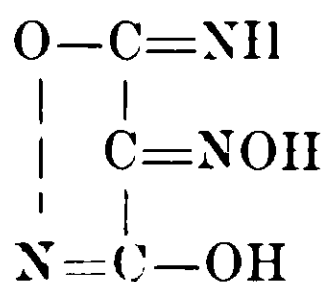
*Ulteriore evoluzione nell'acqua del sale bisodico dell'acido arancio.* — Il sale bisodico dell'acido arancio è stabile (almeno per mesi) allo stato solido ma in soluzione acquosa si altera. Dopo due giorni se si prende un po' della sua soluzione (preparata a leggero calore e poi lasciata alla temperatura ordinaria) e si acidifica con HCl non si ha più un abbondante precipitato di acido arancio e dopo 4-5 giorni non se ne ha più traccia; invece svaporando o estraendo con etere dopo acidificazione si ottiene l'acido isofulminurico.

L'evoluzione dunque dell'acido metafulminurico in presenza di 2 equivalenti di NaOH procede in sul principio in modo uguale a quella in presenza di 1 solo equivalente ma se ne differenzia nell'ultima tappa. All'atto della salificazione si ha trasformazione molecolare e rispettivamente si formano il sale monosodico e il bisodico dell'ac. c. i. a. i., i quali possono essere isolati, se la salificazione si fa avvenire in soluzione alcoolica e con alcoolato sodico. Parimenti se le soluzioni del sale monosodico e bisodico dell'acido c. i. a. i. si lasciano stare per alcune ore alla temperatura ordinaria: esse si trasformano in soluzioni rispettivamente di sale monosodico (rosso) e bisodico (giallo e cristallino) dell'acido arancio, ma se queste soluzioni vengono ancora lasciate stare per alcuni giorni, qnella corrispondente ad 1 equiv. di Na dà il sale nero la cui soluzione nera acidificata diventa verde, mentre quella corrispondente a 2 equiv. di Na dà l'isofulminurato di sodio, e per acidificazione l'acido isofulminurico.

L'azione della soda sull'acido metafulminurico è stata già studiata da Wieland ed Hess. Questi AA. riscaldano 2 grammi di acido metafulminurico a 60° 70° con 20 cc. di soda normale per 2 o 3 minuti fino a che la soluzione diventa rossa. A questo punto raffreddano e acidificano la soluzione, con che si ha un precipitato color arancio. Si filtra: il filtrato è intensamente colorato in verde e contiene ac. isofulminurico; il precipitato quasi insolubile nell'acqua è analizzato e corrisponde alla formola $C^3N^3O^3H^3$.

Come si vede, i precipitati AA, con la operazione sopra descritta hanno colpito alcuni dei fenomeni più salienti dell'azione della Na OH sull'acido metafulminurico, ossia formazione di una soluzione rossa (soluzione del sale rosso) di un precipitato arancio di una soluzione verde ecc. ma non hanno potuto con un unica operazione stabilire il nesso che intercede fra i detti fenomeni e tanto meno la differenza. che passa tra lo stadio finale dell'evoluzione in presenza di uno o due equivalenti di Na OH o, il che è lo stesso, del sale monosodico o bisodico dell'ac. c. i. a. i. Ciò che è altamente notevole in questo processo è il suo carattere evolutivo, che si compie in più tappe, e cio che lo rende elegante è la possibilità d'isolare e di mantenere allo stato solido i prodotti intermedi (salvo l'acido verde).

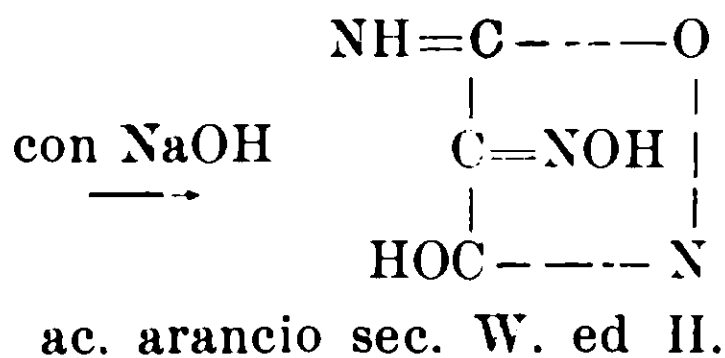
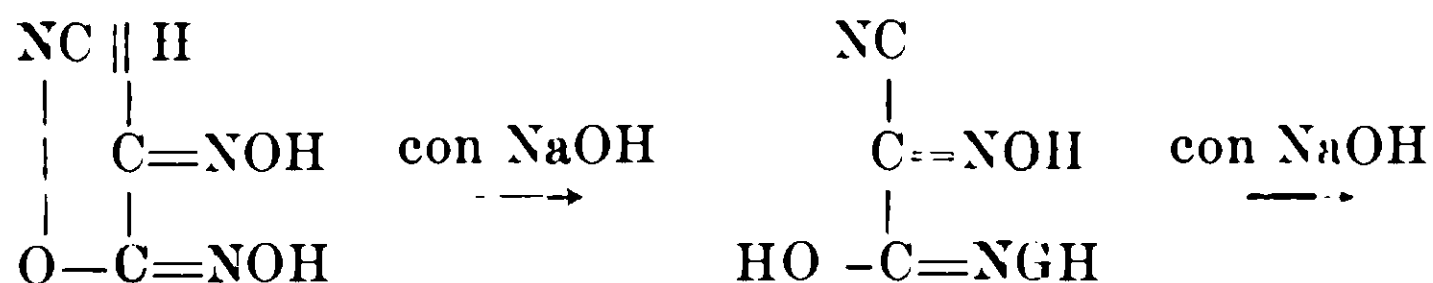
Inoltre per l'acido arancio, i precitati autori hanno emesso la seguente formola di struttura di 1-ossi-2 isonitroso-isoxazolon-imide.

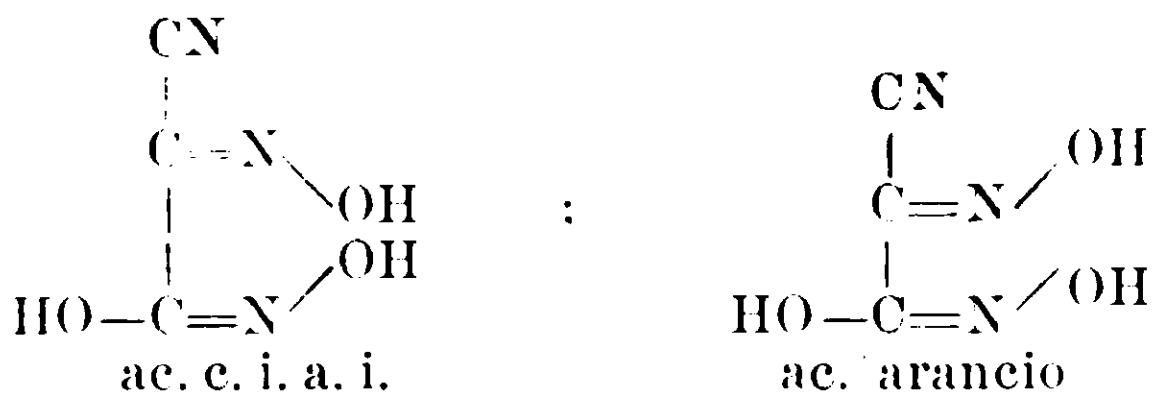
```
O—C=NH
|  |
|  C=NOH
|  |
N=C—OH
```

Ora, volendo accettare la formola di isonitroso-isoxazolon-ossima per l'acido metafulminurico, a me sembra estremamente improbabile che quella medesima azione della soda, la quale istantaneamente apre il nucleo isoxazolico per dare luogo alla struttura ciano-idrossammica possa in un 2° tempo spontaneamente fare il processo inverso. ossia dalla struttura aperta ciano-idrossammica ricostituire il nucleo chiuso isoxazolico.

```
NC || H                          NC
|   |                            |
|   C=NOH      con NaOH          C=NOH       con NaOH
|   |          ——→               |           ——→
O—C=NOH                     HO -C=NOH
```

ac. metafulminurico sec. W. ed H. ac. c. i. a. i.

```
                 NH=C————O
                    |    |
con NaOH            C=NOH |
——→                 |    |
                 HOC———— N
```

ac. arancio sec. W. ed H.

A me sembra più giustificato adottare per l'acido arancio $C^3N^3O^3H^3$) una formula di struttura, stereoisomera a quella dell'acido c. i. a. i. e precisamente

```
     CN
     |                          CN
     C=N                        |      OH
     |    \OH          :        C=N/
     |    /OH                   |
HO—C=N/                      HO—C=N/OH
   ac. c. i. a. i.              ac. arancio
```

A favore di questa formola espongo i seguenti fatti.

1 *Reazioni.* — Come si è detto, sbattendo con acqua l'acido arancio e subito filtrando, l'acqua filtrata non dà reazioni coi soliti reattivi, perchè l'acido arancio è insolubile nell'acqua, come tale; tuttavia le soluzioni del sale bisodico dell'acido c. i. a. i. e del sale bisodico dell'acido arancio dànno le medesime reazioni. Importante a questo riguardo è la medesima colorazione rosso-sangue, che i due sali danno con $Fe\,Cl^3$, colorazione che persiste anche dopo l'aggiunta di molte gocce d'HCl concentrato e che è quindi caratteristica della presenza di un gruppo acido idrossammico.

Gli stessi Wieland ed Hess in base a questa resistenza della colorazione ferrica di fronte all'HCl hanno dimostrato la struttura isoxazolica dell'acido metafulminurico (color. ferrica non resistente agli acidi) e la struttura ciano-idrossammica dell'acido c. i. a. i. (colorazione ferrica resistente).

2. *Azione del* $NaNo^2$ *sull'acido arancio.* — gr. 5 di acido arancio, secco e polverizzato sono spappolati in 10 cc d'acqua. Si aggiungono, poco alla volta, 27 cc di una soluzione al 10 $^0/_0$ di nitrito sodico raffreddando all' esterno con acqua. Ad ogni aggiunta si ha uno sviluppo di gas e di calore e un leggero odore cianidrico, mentre l'acido arancio, che prima era sospeso nell'acqua, si viene man mano sciogliendo. A reazione terminata la soluzione quasi incolora è messa nel vuoto a svaporare, con che a poco a poco cristallizza una sostanza che si filtra. Le acque madri sono alcaline per carbonato sodico.

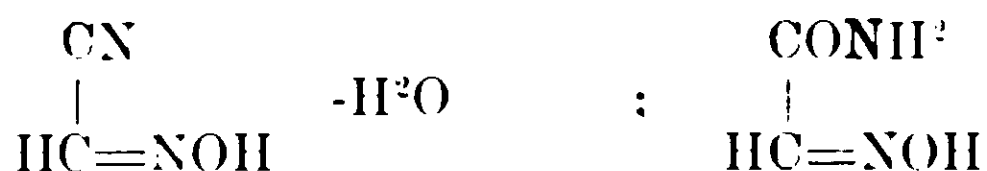
La sostanza cristallizzata viene purificata, ricristallizzandola dall'acqua bollente in cui è poco solubile e da cui cristallizza per raffreddamento in fasci di fibrille. È insolubile negli altri solventi organici. A 270$^0$ non fonde.

La sua soluzione è neutra al tornasole. Non dà colorazione con $Fe\,Cl^3$ nè precipita con acetato di Rame e di Pb, nè con nitrato di Ag e di Hg$^{oso}$.

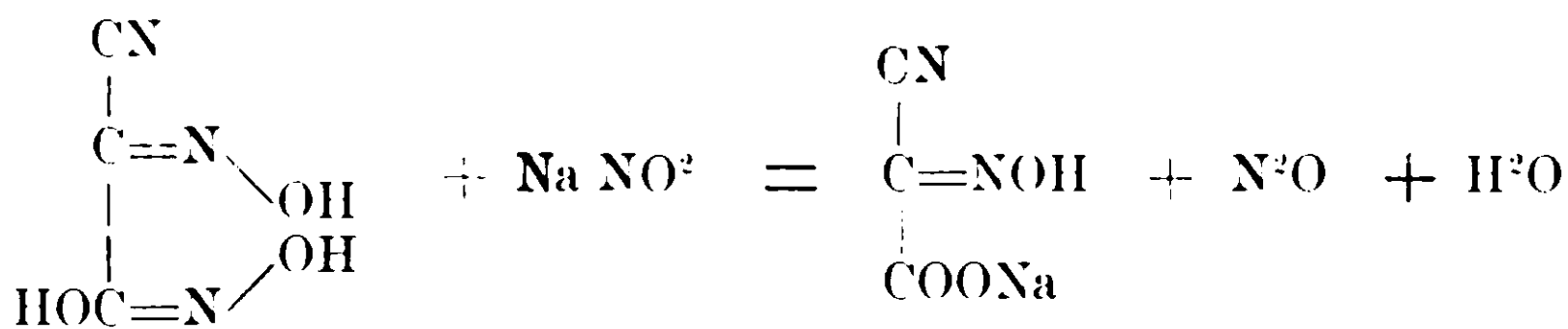
Analizzata ha dato :

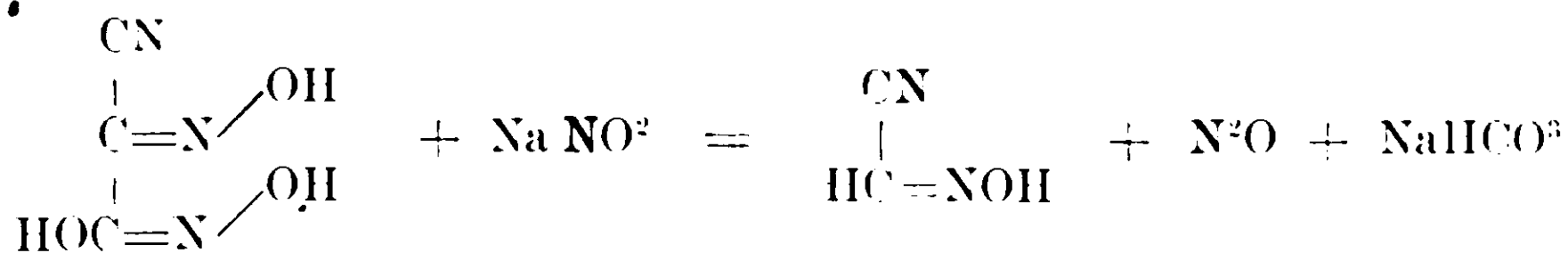
Calcolato per $C^2N^2OH^2 + H^2O$: C 27,2; H 4,5; N 31,8.
Trovato: » 26,97; » 5,10: » 31,9.

Dai risultati anilitici la sostanza sembra essere o l'isonitroso aceto-nitrile, o l'isonitroso-acetamide oppure un loro polimero.

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ HC{=}NOH \end{array} \quad -H^2O \quad : \quad \begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ HC{=}NOH \end{array}$$

Disgraziatamente queste sostanze non sono ancora note, cosicchè non mi è stato possibile farne il confronto, nè d'altra parte, data la piccola quantità di materiale disponibile, mi è stato possibile farne uno studio ulteriore. Ho solo constatato, che non si scioglie in anidride acetica bollente, rimanendo inalterata.

Tuttavia, paragonando il comportamento dell'acido c. i. a. i. e dell'acido arancio di fronte alla soluzione di $NaNO^2$, si nota che i due comportamenti sono identici e che nei due casi, senza aggiunta di alcun acido, si ha a freddo il medesimo sviluppo di $N^2O$, per cui è da ritenersi che i due acidi contengano il medesimo gruppo-acido idrossammico. – Soltanto: nel caso dell' acido c. i. a. i. la reazione decorre secondo l'equazione.

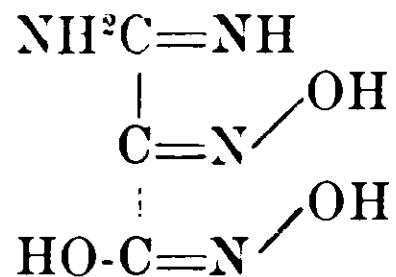
$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}N\diagdown_{OH} \\ | \\ HOC{=}N\diagup^{OH} \end{array} + NaNO^2 = \begin{array}{c} CN \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ COONa \end{array} + N^2O + H^2O$$

e infatti, per estrarre con etere l'acido isonitroso cianacetico dal liquido dopo la reazione bisogna prima acidificare con HCl. mentre nel caso dell' acido arancio si ha una reazione più profonda con decarbossilazione.

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C{=}N\diagup^{OH} \\ | \\ HOC{=}N\diagup^{OH} \end{array} + NaNO^2 = \begin{array}{c} CN \\ | \\ HC{=}NOH \end{array} + N^2O + NaHCO^3$$

e infatti il liquido è alcalino per carbonato sodico e, senza aggiunta di acidi, cristallizza una sostanza della formola grezza $C^2N^2O^2H^4$. — Verosimilmente la differenza nella posizione sterica dei due ossidrili gliossimmi ci favorisce in questo 2° caso la decarbossilazione.

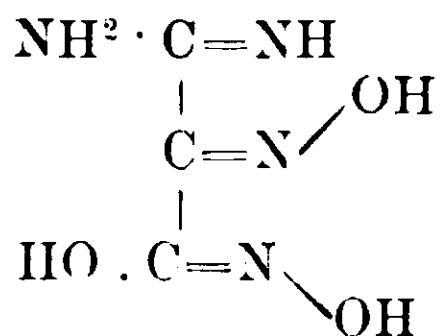
3. *Azione dell'$NH^3$ sull'acido arancio.* — Ancora più convincente, nel senso di attribuire all'acido arancio e all'acido c. i. a. i. formole non strutturisomere ma stereoisomere, è il comportamento dell'acido

arancio di fronte all' $NH^3$ il quale comportamento è perfettamente identico a quello già superiormente descritto, dell'acido c. i. a. i.

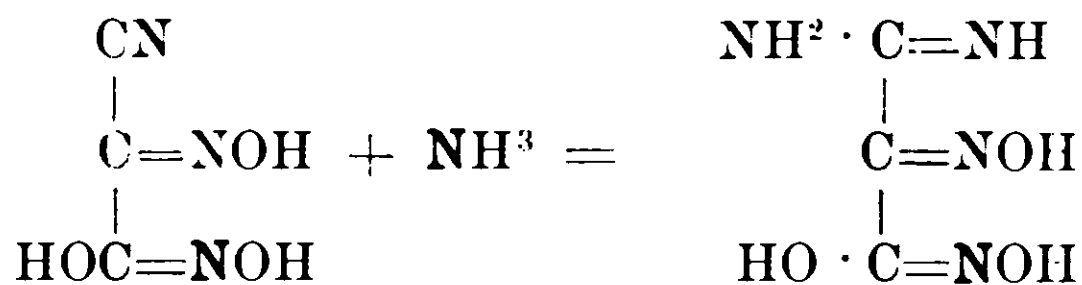
Infatti, se si versa dell' acqua sull' acido arancio e poi alcune gocce di ammoniaca diluita in modo da evitarne l'eccesso si ha soluzione immediata e dopo pochi minuti incominciano a depositarsi i medesimi prismetti, biconcavi, duri, trasparenti, incolori che si hanno nell'analogo trattamento dell'ac. c. i. a. i. identici fra di loro n tutte le proprietà fisiche e chimiche.

```
NH²C=NH
   |    ,OH
   C=N´
   |    ,OH
HO-C=N´
```

Ammidina dell'ac. amfi c. i. a. i.

In pari modo trattando l'acido arancio con $NH^3$ conc. dopo alcuni giorni, evaporata la massima parte dell'ammoniaca, cristallizzano aghetti gialli, che si possono ricristallizzare dall'acqua bollente e che sono identici agli aghetti gialli, che si ottengono nell'analogo trattamento dell'acido c. i. a. i.

```
NH² · C=NH
      |    ,OH
      C=N´
      |
HO . C=N
        `OH
```

ammidina dell'ac. anti c. i. a. i.

Evidentemente in tutti e quattro i casi, la reazione decorre sec. l'equazione.

```
 CN                  NH² · C=NH
 |                         |
 C=NOH + NH³ =             C=NOH
 |                         |
HOC=NOH               HO · C=NOH
```

e la formazione di ammidine (stereo-isomere) dimostra che nell'acido arancio come nell'acido c. i. a. i. preesiste libero, il gruppo cianogeno. - Coordinando ora la dimostrazione della esistenza del gruppo cianogeno e del gruppo acido idrossammico tanto nell'acido c. i. a. i. quanto nell' acido aranico, essi, evendo la formola $C^3N^3O^3H^3$, risultano strutturidentici e stereoisomeri.

Portici. R. Scuola sup. d'Agricoltura.

# Decomposizione elettrolitica di acidi organici contenenti il triplo legame. (Serie acetilenica).

Nota di B. L. VANZETTI.

(Giunta il 10 novembre 1915).

Uno studio abbastanza esteso sul comportamento alla elettrolisi degli acidi organici bicarbossilici a catena normale della serie alifatica, aventi un doppio legame (serie etilenica), mi ha permesso di stabilire alcuni anni or sono [1] le relazioni che passano tra la lunghezza della catena carbonica dell'acido e la facoltà di fornire idrocarburi durante il processo di scomposizione all'anodo.

L'interpretazione data da Kekulé alla formazione di idrocarburi segnalata da Kolbe nella decomposizione elettrolitica degli acidi succinico, fumarico e maleico, ha il suo fondamento sulla esistenza di una dissociazione ternaria, che permetterebbe la scarica di due resti carbossilici nel momento in cui l'anione bivalente giunge all'anodo, e la eliminazione di due COO. che avrebbe di conseguenza l'abbandono del residuo idrocarburo della molecola organica. Così si spiegò la formazione di etilene e rispettivamente di acetilene nel caso dei tre acidi sopra nominati. Analogamente si interpretò la formazione di qualche omologo superiore, come il metilacetilene dagli acidi citraconico e mesaconico.

Le mie ricerche sugli omologhi bicarbossilici a catena normale ebbero il doppio scopo di stabilire se con l'allungarsi della catena carbonica persiste la formazione degli idrocarburi e se c'è la possibilità di una chiusura della catena stessa, con formazione di idrocarburi ciclici, da tre atomi di carbonio in su. Ho dunque intrapreso lo studio della scomposizione elettrolitica degli omologhi superiori dell'acido succinico e precisamente del *glutarico normale,* dell'*adipico,* del *pimelico* e del *suberico,* dai quali si avrebbe potuto aspettarsi la formazione delle rispettive cicloparaffine: *tri-*, *tetra-*, *penta-* ed *esa-metilene,* per la chiusura interna del residuo idrocarburo compreso tra i due carbossili.

Nelle varie condizioni, in cui furono eseguite le elettrolisi, con soluzioni piuttosto concentrate dei rispettivi sali alcalini e con rile-

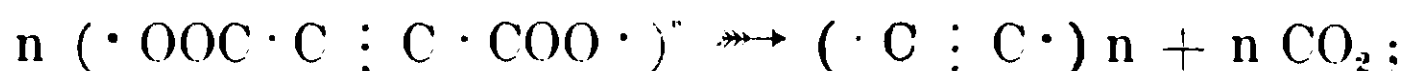
[1] V. questa Gazzetta. V. XXXIV. 2. p. 504: XXXVII. 2. p. 388 e 386; XXXIX. 1. p. 46

vanti densità di corrente, non si riuscì mai a constatare formazione di idrocarburi ciclici, ma solo si poterono separare piccole quantità di idrocarburi non saturi (serie etilenica) e precipuamente: propilene dell'ac. glutarico, i due butileni dell'ac. adipico, etilene e propilene dal pimelico e nessuna traccia sensibile di idrocarburi dal suberico.

Evidentemente, se la formazione dell'etilene dall'acido succinico è dovuta alla dissociazione ternaria e ad una conseguente scarica contemporanea delle due estremità dell'anione bivalente, non si può più aspettarsi una reazione analoga nel caso degli omologhi, in cui la dissociazione ternaria diventa affatto trascurabile di fronte alla dissociazione binaria prevalente. Si può così spiegare il rapido decrescere del rendimento in idrocarburi non saturi, che accompagna l'accrescimento della catena carbonica. Infatti il termine esacarbonico, che dovrebbe ottenersi dall'acido suberico, manca del tutto; e già il termine precedente, a cinque atomi di carbonio (dal pimelico) viene sostituito dai suoi prodotti di scomposizione. La scomposizione è in questi casi molto più complessa; entrano in gioco processi di ossidazione anodica e si formano alcoli, ossiacidi e per salificazione interna lattoni; talora rimane nella molecola un doppio legame, oppure vicino alla funzione acida viene a stabilirsi la funzione aldeidica.

### Acido acetilenbicarbonico
(in collaborazione col laureando G. B. Fasoli).

Allo studio dei principali acidi della serie satura e della serie etilenica si aggiunse, alcuni anni or sono, per iniziativa di G. Bruni e per opera di A. Borgo, quello dell'*acido acetilenbicarbonico,* primo e più importante termine della serie a triplo legame. Alcuni risultati preliminari furono esposti brevemente al Congresso delle scienze tenutosi in Padova nel 1909. Ricordo qui che l'A. elettrolizzando soluzioni al 20 % di acido o di sale sodico, con o senza diaframma, usando una corrente di circa 100 ampères per dm² e tenendo raffreddato ed agitato il liquido, notò da prima imbrunimento del liquido, che egli interpreta come dovuta a formazione di carbone libero, in seguito alla scomposizione ternaria:

$$n\ (\cdot OOC \cdot C \vdots C \cdot COO \cdot)'' \rightarrow (\cdot C \vdots C \cdot)\ n + n\ CO_2;$$

formazione di piccole quantità di un idrocarburo — non identificato — ed in un caso formazione, all'anodo, di una piccola quantità di acido mellitico.

Ho creduto opportuno di rifare alcune prove su scala un po' più vasta e variando un poco le condizioni dell' esperienza. Nello stesso laboratorio fu preparata dunqne una rilevante quantità dell'acido in questione. seguendo le prescrizioni di Ad. Bayer [1] e curando sopratutto la purificazione del prodotto, la cui facile alterabilità può giustificare il sospetto di parziali trasformazioni.

*Elettrolisi senza sètto poroso* di una soluzione al 25 $^0|_0$ di sale bipotassico, eseguita con una corrente alla densità 50 amp. $\times$ dm$^2$; catodo di rete di platino cilindrica, e anodo interno di spirate di platino di mm. di diametro. Voltaggio ai morsetti 4 3 $\div$ 3,8 volts. L' esperienza fu condotta in modo che il termometro immerso nell'interno della spirale anodica non segnasse più di 17$^0$ C. I gas che si svolgevano furouo raccolti, al tubo d'uscita della cellula elettrolitica, direttamente con la buvetta di Hempel, o conservati in piccoli gazometri su acqua salata.

L' elettrolisi fu protratta per 16,6 ore (circa 1000 minuti), cioè sino alla scomparsa dell' ossido di carbonio dalla miscela gasosa. La seguente tabella riassume chiaramente l'andamento della scomposizione :

| a = Adm.$^2$ | 25 | 25 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t' | 10' | 280' | 400' | 525' | 585' | 600' | 635' | 720' | 750' | 1000' |
| Idroc. n. sat. $^0|_0$ | 0.0 | 2.5 | 2.9 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | — |
| $CO_2$ » | 12.4 | 12.5 | 13.1 | 8.6 | 8.1 | 8.0 | 7.6 | 6.4 | 6.5 | — |
| CO » | 28.0 | 4.8 | 4.8 | 23.9 | 26.1 | 26.1 | 1.6 | 0.5 | 0.0 | — |
| $O_2$ » | 0.0 | 16.2 | 13.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 25.8 | 27.1 | 26.5 | — |
| Totale $^0|_0$ | 40.4 | 36.0 | 34.5 | 33.0 | 34.2 | 34.1 | 35.0 | 34.0 | 33.0 | — |

La differenza a 100, non sempre determinata, idrogeno ; nessun idrocarburo saturo.

[1] Ber. d. d. ch. Ges. XVIII. p. 677 e 2269.

L'anidride carbonica, dopo le prime ore di elettrolisi, si svolge in quantità pressochè costante. L' ossido di carbonio, che si presenta da principio in grandi quantità, dimunuisce rapidamente, per aumentare in su l'ottava ora, precipitando, dopo la decima, rapidamente a zero.

Con le variazioni nel contenuto in ossido di carbonio, si accordano le variazioni inverse nelle quantità di ossigeno svolto, così che la somma di questi due componenti si mantiene quasi costante.

La differenza tra questo andamento, diremo così. saltuario, e quello regolare osservato da A. Borgo, è dovuta probabilmente al fatto che, contrariamente a quanto egli aveva fatto, nelle nostre esperienze evitammo di proposito l'agitazione del liquido.

Si nota poi la formazione di una piccola quantità di idrocarburo non saturo, assorbibile dall'acqua di bromo, come dall'acido solforico fumante, la cui comparsa (nelle prime ore) pare in rapporto con la diminuzione dell' ossido di carbonio.

*Identificazione dell'idrocarburo non saturo.* — Tutta la miscela gasosa raccolta nei gasometri (circa 17 litri), fu fatta passare a traverso una serie di apparecchini contenenti i reattivi adatti all'assorbimento dei componenti $CO_2$, $O_2$, $CO$; e il gas rimanente veniva condotto in una soluzione ammoniacale di cloruro rameoso di recente preparazione. Si iniziò tosto la formazione di un precipitato leggero rosso-sangue, che raccolto, lavato ed essiccato (durante l'essiccamento volge al nero), fu sottoposto ad alcune prove. Una piccola quantità fu messa su una lamina metallica, a pochi centimetri da una eguale quantità di acetiluro di rame ottenuto per azione di acetilene puro sulla stessa soluziene rameosa, e si procedette al riscaldamento lento ed eguale della lamina metallica mediante una lampada Bunsen, la cui fiammella ne lambiva una estremità egualmente lontana dai due campioncini. Raggiunta la temperatura di esplosione, si videro i due prodotti esplodere nello stesso istante. La prova fu ripetuta più volte, con uguale risultato: ed io la ritengo altrettanto concludente quanto una determinazione quantitativa dei componenti.

Si forma dunque dell'*acetilene* per quanto in piccola quantità. Restava da sapersi dove e in seguito a qualé reazione.

Eseguimmo una *elettrolisi in cellula, non gli spazii divisi da parete porosa*, al fine di poter raccogliere ed esaminare separata-

mente gas anodici e gas catodici (d = 50 amp. dm.$^2$; tensione ai morsetti 7 ÷ 5 volts; temper. del liquido anodico 20-25°). La cellula elettrolitica scelta per l'esperienza era necessariamente maggiore per far posto al cilindro di porcellana porosa, e i due spazï ben divisi e muniti di un tubo di uscita ciascuno. Il gas proveniente dall'anodo, dopo essere stato guidato a traverso apparecchini per l'assorbimento della $CO_2$, dell'$O_2$ e del CO, doveva attravessare una soluzione ammoniacale di cloruro rameoso. I gas catodici venivano senz'altro condotti sopra una soluzione di questo reattivo. Si potè constatare che l'*acetilene proviene dall'anodo,* perchè solo i gas anodici provocarono una precipitazione di acetiluro di rame.

Questo composto, lavato ed essiccato, fu riconosciuto con la prova di confronto dianzi descritta.

Quando all'andamento generale dell'elettrolisi, esso si può considerare analogo a quello precedentemente descritto. L'analisi dei gas anodici dà:

dopo ½ ora: $CO_2$ 60 %; idr. n. sat. 1,1 %; $O_2$ 30 %; CO 9,0 % circa
» 9 ore: » 45 » » » 0, 0 » » 0,0 » » 55 » »
» 12 » quasi esclusivamente ossigeno.

Interessante è il fatto che, dopo un certo numero di ore, l'acido acetilenbicarbonico è completamente scomparso, e la elettrolisi va a carico dell'idrato alcalino rimasto e del carbonato formatosi durante il processo di decomposizione.

Abbiamo cercato anche l'acido mellitico, sospendendo la elettrolisi del sale qualche ora dopo l'inizio; ma non ci è mai stato possibile di svelarne la presenza. Potemmo isolare sì, piccole quantità di acido fumarico; ma acido mellitico, mai.

*Elettrolisi dell'acido acetilenbicarbonico puro* in soluzione al 10 %. Abbiamo adoperato per questa prova un prodotto ulteriormente purificato, allo scopo sopratutto di stabilire la provenienza dell'acetilene: d = 50 amp. × dm.$^2$; tensione 2,5 volts; temper. 7° circa. Senza parete porosa e senza agitazione. Il liquido perde rapidamente la leggerissima colorazione ambracea, per diventare perfettamente e permanentemente incoloro.

L'analisi del gas misto diede:

dopo 1 ora: $CO_2$ 10,0 %; idroc. n. sat. tracce; $O_2$ 22,2 %; CO 4,0 %
» 4 ore: » 8,2 » » » » » 24,8 » » 2,0 »

Il gas, eliminati come al solito i componenti ossigenati, fu condotto a traverso la soluzione ammoniacale di cloruro rameoso; solo dopo lungo tempo si potè notare la formazione di una piccolissima quantità di acetiluro.

Sulla formazione dell'acetilene si possono fare ipotesi diverse. La più semplice e verosimile è che esso provenga dalla decomposizione anodica di piccole quantità di acido fumarico (o maleico), originatasi durante la preparazione dell'acido acetilenbicarbonico stesso, escluso un processo di riduzione elettrolitica.

Data la formazione, costantemente verificata, di acido fumarico nella preparazione di acido acetilenbicarbonico, si capisce come ne sia estremamente difficile l'allontanemento completo, tanto più che verosimilmente essi formeranno soluzioni solide [1]. Abbiamo però nntato che in seguito ad una accurata parificazione dell'acido acetilenbicarbonico, la quantità di acetilene svoltosi all'anodo diminuisce fin quasi a scomaorire. Io credo perciò, che si debba escludere un'origine diretta di questo idrocarburo dall'acido acetilenbicarbonico.

La scomposizione elettrolitica dell'acido acetilenbicarbonico puro e del suo sale potassico apparisce completa, nelle condizioni descritte, con separazione dei due gruppi COO carbossilici e con ossidazione a CO del carbonio centrale della molecola. Il processo di ossidazione della molecola organica procede con una certa velocità (specialmente se si evita l'agitazioue, che impedisce l'accumulo dell'acido intorno all'anodo), per la considerevole conduttività dell'acido e del suo sale e per la conseguente azione dell'ossigeno nascente su atomi di carbonio non saturi e dotati quindi di una forte reagibilità.

Una tale ossidazione è, d'altra parte, più comprensibile che non una separazione di carbone libero, la quale, verosimilmente, richiederebbe la concoraenza di un numero grande di resti ( · C ⋮ C . ) — ammesso che possa esistere, durante un tempo finito, questo aggruppamento libero — perchè questa separazione, che a prima giunta può sembrare della massima semplicità, dipende forse da una reazione di grado superiore.

Non abbiamo mai potuto constatare la formazione di qualsiasi sospensione incolora, o colorata, che potesse far nascere il sospetto

(1) Cfr. G. Bruni, Feste Lösungen u. Isomorphismus, Leipzig. 1908, pagine 60 e 72-73.

della presenza di carbone colloidale, nessun effetto Tyndall si manifestò mai nel liquido prelevato dallo spazio anodico, e negative furono anche le ricerche all'ultramicroscopio a fessura (Zsigmondy-Siedenkopf).

La spiegazione dell' effetto osservato da A. Borgo si può forse trovare nella formazione di corpi complessi contenenti il gruppo carbonilico (analoghi ai corpi umici), che la forte agitaziono del liquido usata dall'A. avrebbe strappato alla ulteriore ossidazione totale, o si può spiegare con la presenza di qualche impurezza.

Per quanto riguarda l'acido mellitico, riscontrato una volta dallo stesso operatore, nessuna traccia nelle nostre esperienze. È quindi probabile che la piccola quantità di questo acido trovata da Borgo fosse già presente nell' acido acetilenbicarbonico da lui impiegato, formatosi verosimilmente per polimerizzazione di questo durante la sua preparazione. Ricordiamo, a questo proposito, che l'acido propiolico dà per polimerizzazione alla luce, l'acido trimesinico.

Meglio potrebbe pensarsi — come conseguenza di una dissociazione binaria — alla sintesi anodica di acidi contenenti più volte il triplo legame (diacetilenbicarbonico ..); si tratterebbe però sempre di corpi assai poco stabili, sui quali l'ossigeno anodico avrebbe facile presa.

In ultima analisi, la decomposiziono elettrolitica dell'acido acetilenbicarbonico si presenta come molto semplice e chiara, più chiara forse di quante sono state studiate finora in questo campo, e quasi paragonabile a quella dell'acido ossalico.

### Acido fenilpropiolico

(in collaborazione col laureando C. L. Spica),

Mi parve interessante di ricercare se questa grande facilità alla scomposizione, dovuta evidentemente alla presenza del triplo legame nella molecola dell'acido acetilenbicarbonico, si manteneva anche nel più semplice derivato della serie aromatica: l' acido fenilpropiolico.

L' acido fenilpropiolico, che si differenzia dall'acido acetilenbicarbonico anzitutto per essere monobasico, e ben lungi dal possedere l'energia di quest' ultimo, che si può paragonare in ciò all'acido solforico. L'acido fenilpropiolico si può collocare tuttavia tra il formico

e l'ossalico, o meglio tra il formico ed il maleico, a lato dell'acido tartronico, od ossimalonico. La sua costante dissociazione elettrolitica è, infatti, di circa $5.9 \times 10^{3}$ a 25°, per diluizioni 60 ÷ 963 (W. Ostwald).

L'acido fu preparato dal cinnamico, seguendo le prescrizioni di Liebermann e Sachse, avendo cura, sopratutto, di eliminare completamente l'alogeno dall'acido cinnamico libromurato.

Non si potè eseguire la elettrolisi dell'acido puro perchè esso è troppo poco solubile nell'acqua. La elettrolisi fu dunque eseguita sul sale potassico, ad una concentrazione di circa 28 per cento, che parve prestarsi meglio allo studio. Si è dovuto rinunciare anche all'uso dei sètto poroso, per separare i due spazi anodico e catodico, in vista della poca solubilità dell'acido, il quale dopo alcuni minuti di passaggio della corrente ricopre completamente l'anodo e impedisce un'ulteriore eltettrolisi. La deposizione di acido solido sulla superficie dell'anodo e la conseguente interruzione di corrente possono aversi anche in cellula semplice, se non interviene l'agitazione, o se, almeno, non intercede una certa distanza tra anodo e catodo.

Il sale fu elettrolizzato in una provetta del diametro di circa 4 cm. L'anodo, costituito da una spirale di fil di platino presentava una superficie immersa di circa 12 cm²; una rete di platino disposte intorno all'anodo funzionava da catodo. Il cilindro era chiuso con un tappo di lomma, in cui entravano, oltre ai due elettrodi, un termometro, un tubo per l'uscita dei gas ed un agitatore ad elica, munito di chiusura a mercurio.

Con piccole densità di corrente si ha solo scomposizione di acqua. Occorre una densità di almeno 25 A × dm.² per iniziare una scomposizione della molecola organica; però anche con una tale corrente non si rende sensibile alcuna alterazione della molecola organica, se si ha cura di raffreddare la soluzione in modo che la sua temperatura non passi 20°: se invece si lascia scaldare la soluzione al disopra di 50° incomincia a scomparire un po' di ossigeno e si svolge dell'anidride carbonica.

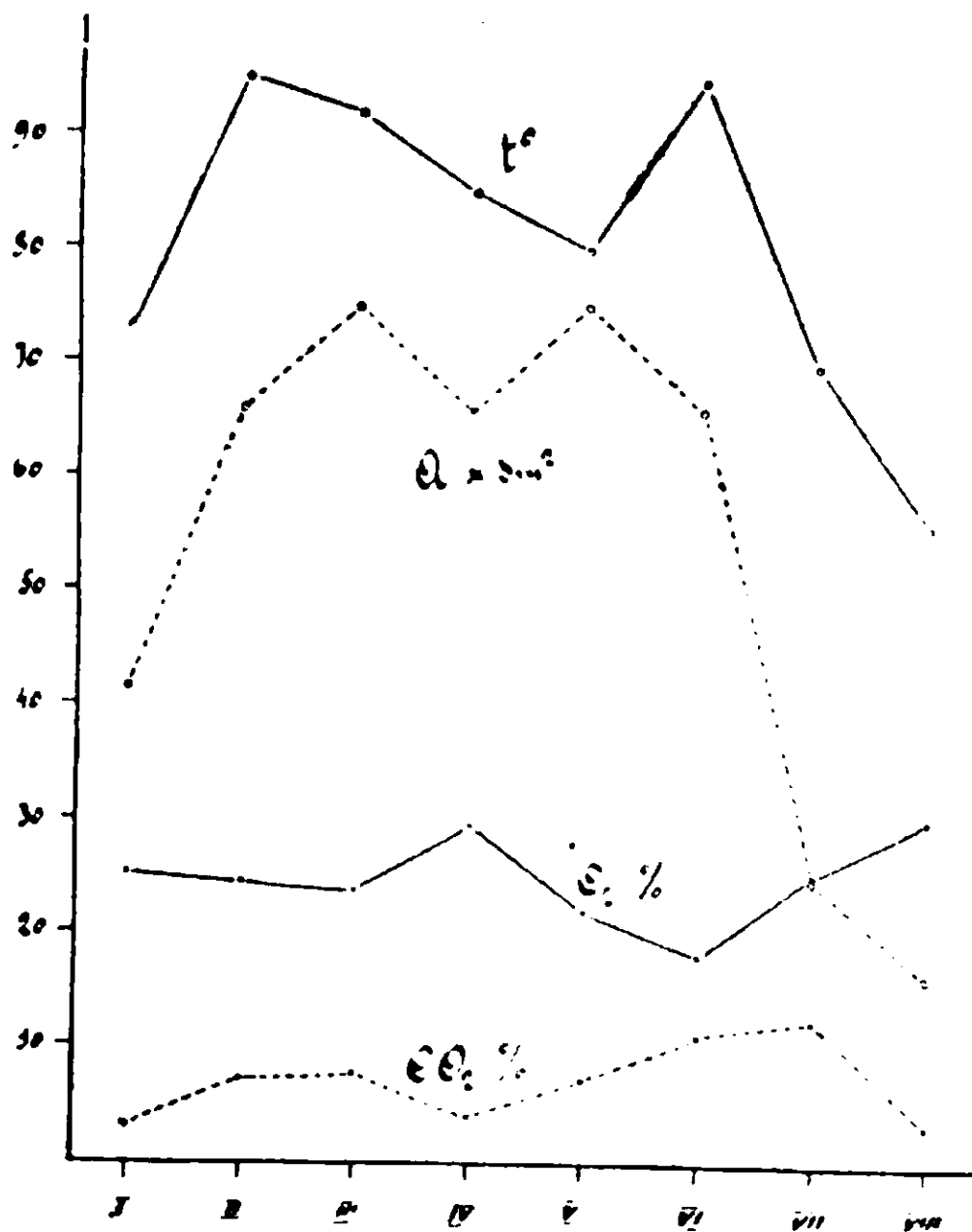
Il fatto che, in questa elettrolisi, al presentarsi dell'anidride carbonica corrisponde la scomparsa di una certa quantità di ossigeno anodico depone in favore dell'ipotesi che tale anidride derivi, almeno in parte da una vera condizione della molecola organica all'anodo, anzichè da una semplice scissione del · COO · carbossilico.

*Analisi dei gas* svoltisi durante la elettrolisi:

Le due tabelle qui sotto riportate servono a dare un' idea di questo andamento dell' elettrolisi in due esperienze. di cui la prima ebbe la durata di 4 ore, e la seconda di 47 ore:

| $A \times dm^2$ | **8,3** | **16,6** | **16.6** | **25** | **25** | **25** | **25** | **25** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ | 12° | 12° | 19 | 19° | 50° | 52° | 45° | 70 |
| Sost. n. sat. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO | 3,9 * | 2,9* | 0 | 0 | 0 | 1,6 | 2,4 | 3,6 |
| $O_2$ | 31,6 | 31,6 | 30,1 | 31.6 | 29,7 | 30,5 | 30,1 | — |
| $O_2/H_2$ | 0,48 | 0,48 | 0,43 | 0,46 | 0,42 | 0,44 | 0,44 | — |

| $A \times dm^2$ | **41,5** | **66** | **75** | **66** | **75** | **66** | **25** | **16,6** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^o$ | 73° | 95° | 92° | 85° | 80° | 95° | 70° | 56° |
| Sost. n. sat. | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0 | 0,3 | 0 | 0,1 | 0 |
| $CO_2$ | 3,1 | 7,2 | 7,9 | 4,2 | 7,4 | 11,3 | 12.6 | 3,5 |
| $O_2$ | 25,5 | 24,7 | 23,9 | 29,8 | 22,1 | 18,3 | 25,4 | 30,2 |
| $O_2/H_2$ | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,45 | 0,31 | 0,35 | 0,41 | 0,45 |

A rendere più facilmente visibili i rapporti quantitativi tra i vari gas, in relazione col variare della temperatura e della densità di corrente può servire lo schema desunto dalla tabella II. Nell'osservare tale schema si tenga solo presente che i piccoli spostamenti, che si osservano tra le variazioni delle condizioni e le variazioni della composizione della miscela, sono dovuti al fatto che ogni presa di gas trova un po' della miscela precedente; ciò provoca in apparenza un ritardo nell'effetto:

Un fatto caratteristico di questa elettrolisi è l'assenza dell'ossido di carbonio tra i gas di scomposizione. In certi casi si è avuto invece uno svolgimento di piccole quantità di sostanze non sature assorbibili dal bromo e dall'acido solforico fumante. In seguito a questa constatazione ho creduto opportuno di ricercare l'acetilene, il quale si trova spesso nella scomposizione di corpi della serie aromatica; tale ricerca ha avuto risultato negativo.

Nelle prime ore della elettrolisi si è notato un marcatissimo odore di acetofenoue, del quale, sulle prime, non mi parve facile spiegare l'origine. C. Glaser (1) ha trovato che riscaldando acido fenilpropiolico con acqua a circa 120° si forma del fenilacetilene. il quale poi, per addizione di una molecola d'acqua può fornire dell'acetofenone secondo lo schema:

$$C_6H_5 . C : C . COOH \rightarrow C_6H_5 . C : CH \rightarrow C_6H_5 . CO . CH_3$$

Verosimilmente si ha una reazione analoga durante la elettrolisi della soluzione del fenilpropiolato ed è quindi probabile che tra i prodotti di scomposizione si trovi anche il fenilacetilene. Però la lentezza con cui avviene tale scomposizione non permette una separazione di quantità analiticamente riconoscibili. Si può tuttavia esclu-

dere che tali sostanze si generino per una semplice scomposizione termica della soluzione sottoposta alla elettroliti. Infatti alcune prove a parte, dimostrarono facilmente che la soluzione stessa può sopportare un prolungato riscaldamento a 120° senza che una alterazione del prodotto si renda manifesta.

E' facilmente constatabile che talora le reazioni secondarie di questi processi elettrolitici presentano delle analogie con le reazioni che hanno luogo per l'azione di temperature elevate.

In ultima analisi si vede come l'acido fenilpropiolico presenti una grande stabilità all'elettrolisi, non ostante la presenza del triplo legame, e contrariamente a quanto si è potuto constatare per l'acido acetilenbicarbonico. In questo l'acido fenilpropiolico si avvicina moltissimo all'acido benzoico, col quale ha comuni molte altre proprietà, quali la poca solubilità, la volatilità con vapor d'acqua, la sublimabilità, ecc. Il liquido, dopo la elettrolisi si ritrova anche qui fortemente imbrunito, verosimilmente per la formazione di prodotti di ossidazione, forse di natura umica; da esso liquido, leggermente torbido talora, per la presenza di sostanze insolubili, oleose, neutre (probalimente idrocarburi) — si può ricuperare completamente l'acido rimasto inattaccato. Il comportamento dell'acido fenilpropiolico alia elettrolisi è dunque analogo a quello degli acidi minerali, che si ritrovano immutati dopo il passaggio della corrente.

Ho insistito poi particolarmente nella ricerca dell'acido benzoico, nella soluzione elettrolizzata, ma senza risultato. La formazione di acido benzoico, che potrebbe considerarsi come una verosimile conseguenza dell'ossidazione totale della catena carbonica connessa al nucleo aromatico, pare che non abbia luogo nel processo di elettrolisi nelle condizioni sopra descritte.

(1) Liebigs Annalen *154*, p. 151

Padova — Ist. di chim. Generale - Università — Settembre 1915.

# Un metodo per distinguere le sostanze tautomere e polimere dalle sostanze polimorfe.

**Nota di G. BRUNI.**

Il sig. N. V. Sidgwick di Oxford ha pubblicato recentemente nel giornale della Società chimica di Londra (¹) un lavoro assai interessante e che porta lo stesso titolo della seguente nota.

Il metodo suggerito ed effettivamente applicato consiste nella determinazione dei punti di congelamento (o punti eutectici) di ognuna delle due sostanze studiate e della loro miscela in un solvente adatto. Come l'Autore fa giustamente osservare, nel caso di isomeri o di polimeri si dovrà raggiungere un punto eutectico ternario, che è naturalmente più basso di entrambi i punti eutectici delle due modificazioni. Questo è invece impossibile se le due sostanze sono semplici modificazioni polimorfiche.

Lo stesso metodo era stato proposto più di cinque anni prima da me in una comunicazione all'Accademia delle Scienze di Padova nella seduta del 22 maggio 1910. (²)

Io aveva già prima (³) proposto per lo stesso problema un altro metodo teoricamente equivalente, e cioè la determinazione dei punti di fusione (o di congelamento) delle due modificazioni e delle loro miscele.

Nella nota presentata all'Accademia di Padova io diceva testualmente quanto segue:

« Come ho detto il metodo da me prima proposto si basava sull'esame delle temperature di congelamento. Tale metodo può essere in molti casi troppo poco sensibile. Ho pensato perciò di impiegare un secondo metodo che teoricamente gli equivale, ma che è assai più sensibile ed è anche di esecuzione assai pronta e facile, il metodo crioidratico od eutectico ».

« Le due modificazioni, siano esse polimorfe od isomere, avranno in genere solubilità diverse in un dato solvente, e quindi punti eutectici differenti. Nel caso del polimorfismo uno solo di tali

(¹) Journ. Chem. Soc. *107*, 672 (1915).

(²) Atti e memorie della R. Accad. di Scienze in Padova. *26*. 257 (1910).

(³) Gazz. chim. 32, I. 212 (1902).

punti è stabile, nè per aggiunta di una delle due forme alla soluzione eutectica dell'altra potranno aversi punti intermedi o più bassi di entrambi. Tali punti potranno aversi invece nel caso dell'isomeria, stabilmente per l'isomeria in senso stretto e almeno transitoriamente nel caso della tautomeria ».

« Tale metodo ha sul primitivo il vantaggio di eseguirsi a temperatura più bassa e di poter quindi cogliere più facilmente casi di isomeria instabilissimi. Ho in corso esperienze eseguite in collaborazione col dott. Amadori e su cui spero di poter presto riferire ».

Causa altre occupazioni, le esperienze non furono continuate ed io non ebbi dopo occasione di riprendere questo argomento. La nota non fu mai pubblicata in altri giornali e rimase evidentemente ignota al sig. Sidgwick, l'indipendenza del cui lavoro è naturalmente fuori di discussione.

Io sono ora ben contento di vedere che questo metodo promettente da me proposto pel primo è stato applicato da altri con successo, ma mi permetto di rilevare la priorità della mia proposta.

Il sig. Sidgwick ha applicato il metodo alla risoluzione di una diecina di casi controversi. nella metà dei quali conclude trattarsi di isomeria e nell'altra metà di polimorfismo. Deve essere rilevato a questo proposito quello che io ho sempre fatto osservare e cioè che il risultato è decisivo ed esauriente solo quando esso parli per la presenza di una vera isomeria. La decisione contraria e cioè nel senso del polimorfismo è sempre soggetta ad appello, poichè può darsi, specie fra corpi tautomeri che la velocità di trasformazione delle due forme sia così grande da non permettere la determinazione di punti eutectici differenti.

Rammenterò infine che lo stesso metodo (eutectico) era stato proposto da me molti anni addietro per decidere la natura delle sostanze inattive sdoppiabili (racemi veri, conglomerati inattivi o cristalli misti) e fu più tardi applicato con successo da Adriani e da Smits.

Padova. gennaio 1916.

## Sulle proprietà riducenti della fenilidrazina.

### Nota di ERNESTO PUXEDDU.

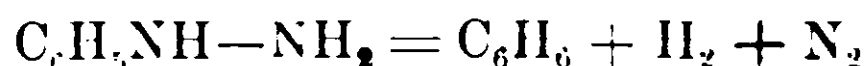
L'importanza che nelle ricerche sperimentali si attribuisce alla fenilidrazina non è circoscritta al suo impiego diagnostico per l'identificazione di determinati gruppi funzionali; altre proprietà notevolissime si riscontrano nella sua molecola, che reagendo in svariatissimi modi, è stata oggetto di infinite ricerche.

In questa nota mi propongo d'illustrare la fenilidrazina come agente di riduzione riferendo storicamente i fatti più interessanti della letteratura chimica al riguardo e mettendo in evidenza il mio contributo personale, che si trova esposto in diverse note già pubblicate ed in altre in corso di stampa.

Che la molecola della fenilidrazina abbia nel modo più caratteristico proprietà riducenti si rileva anzitutto dalla reazione illustrata dal Walther. Riscaldando per alcune ore in autoclave essa si scompone a 300° teoricamente nel modo seguente (1):

$$2C_6H_5NH-NH_2=C_6N_5NH_2 + C_6H_6 + NH_3 + N_2$$

Si à cioè una specie di autoriduzione con abbondante sviluppo di azoto. La molecola della fenilidrazina può subire una decomposizione più profonda:

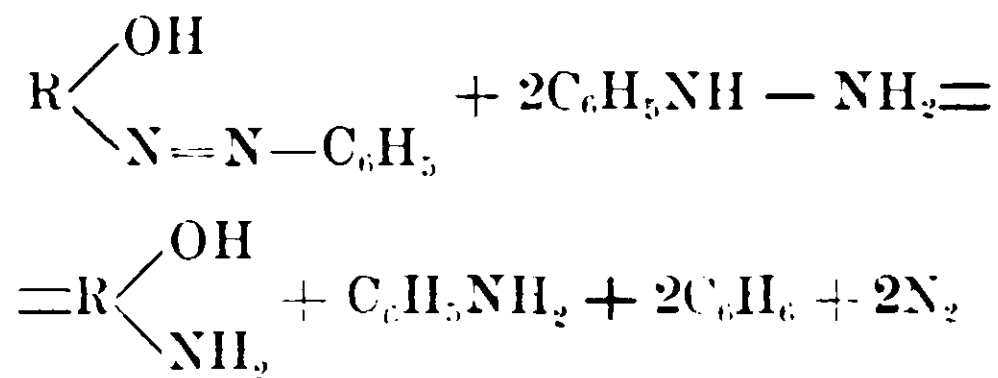
$$C_6H_5NH-NH_2 = C_6H_6 + H_2 + N_2$$

ed è allora che agisce veramente riducendo.

Nel caso della nitrobenzina il Walther (2) rappresenta la riduzione col seguente schema:

$$C_6H_5NO_2 + 3C_6H_5NH-NH_2 = C_6H_5-NH_2 + 3N_2 + 3C_6H_6 + 3H_2O.$$

Si formano inoltre tracce di prodotti intermediari. La riduzione degli ossiazocomposti (3) si può rappresentare nel modo seguente:

$$R\begin{cases}OH\\ N=N-C_6H_5\end{cases} + 2C_6H_5NH-NH_2 =$$

$$= R\begin{cases}OH\\ NH_2\end{cases} + C_6H_5NH_2 + 2C_6H_6 + 2N_2$$

(1) Walther, J. p. (2) 53, 471.
(2) l. c.
(3) Gaz. chim. Il. 35. 1905.

Il metodo di operare la riduzione è semplicissimo nella maggior parte dei casi: basta generalmente mescolare la fenilidrazina con la sostanza in esame perchè senz'altro s'inizii la reazione spesso con somministrazione di calore e qualche volta senza aggiunta di calore. In alcuni casi la reazione è istantanea e violenta; in altri dà luogo a formidabili esplosioni; sempre, una volta iniziata, decorre tumultuosa ma si può moderarla con l'impiego di solventi adatti. L'uso dei solventi oltre rendere più regolare l'attività riducente della fenilidrazina influisce anche sull'esito finale del processo. La temperatura che si raggiunge varia da reazione a reazione; si può iniziare a temperatura ordinaria come può decorrere a temperatura molto elevata anche di 200 gradi.

*Comportamento con i corpi inorganici.* — Fischer (1) aveva già osservato che la fenilidrazina allo stato di solfato reagisce con l'ossido di mercurio dando luogo a diazobenzolimide ed a solfato di diazobenzolo; sperimentando con soluzione eterea di fenilidrazina ottenne invece del mercurio-difenile. In una nota in corso di stampa (2) ho potuto mettere in evidenza il comportamento dei vari ossidi di mercurio riscontrando alcune notevoli differenze nel comportamento dei due ossidi giallo e rosso, differenze che sussistono finchè l'ossido rosso è in cristalli un po' grandi così come si ottiene nella preparazione del nitrato.

Il mercurio che si separa alla riduzione è allo stato polverulento presentando il caratteristico fenomeno dell'estinzione. L'ossido di mercurio giallo si comporta in modo differente secondochè vien preparato al momento della reazione o invece lo si usa un po' stagionato. In quest'ultimo caso si forma una sostanza fondente a circa 250° madreperlacea che ancora non ho potuto identificare. L'ossido di piombo $PbO^2$ reagisce con la fenilidrazina meno energicamente degli ossidi mercurici ma la riduzione che si produce avviene anche a temperatura ordinaria oltre che col riscaldamento. I prodotti della riduzione sono differenti a seconda della temperatura a cui si esperimenta; agendo a 170° si ottiene il sottossido $Pb_2O$, una polvere nera untuosa che si ossida facilmente in litargirio. Il minio viene ridotto solamente a caldo.

(1) **Fischer, Annalen 199, 320.**
(2) **La nota è intitolata: Comportamento degli ossidi metallici con la fenilidrazina. Gazzetta Chimica.**

L'acqua ossigenata dà con la fenilidrazina benzolo e diazobelimide (1). Anche il liquido di Fehling, (2) a freddo, viene ridotto con sviluppo di azoto e con separazione di ossidulo di rame. Col biossido di selenio anche a temperatura ordinaria si arriva al selenio (3) ; l'iodio riduce la fenilidrazina con formazione di diazobenzolimide : (4).

$$2C_6H_5 . N_2H_3 + 2I_2 = C_6H_5N_3 + C_6H_5 . NH_2 + 4HI.$$

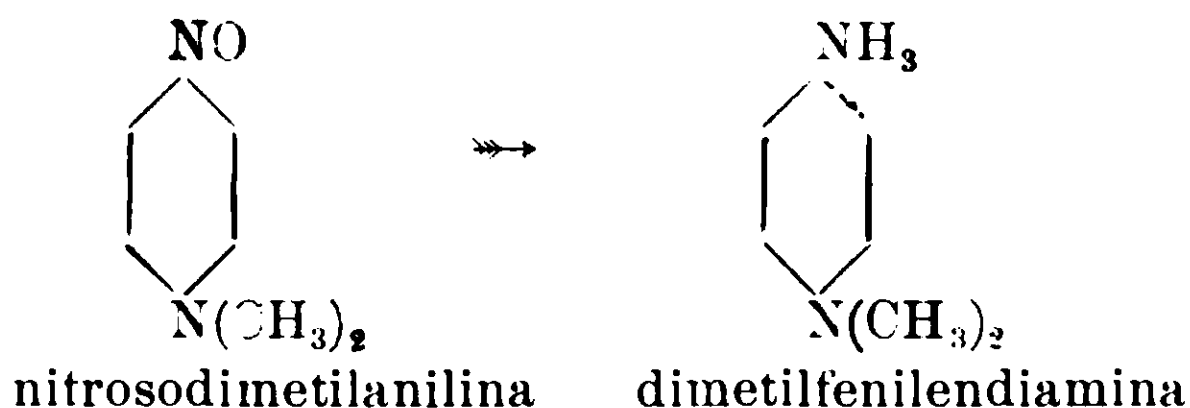
*Comportamento con le sostanze organiche.* — A. Barr (5), seguendo le indicazioni di V. Mey e C. Ris (6) studiò l'azione della fenilidrazina sui nitrofenoli che già da questi ultimi sperimentatori era stata osservata, ma non definita. Egli ottenne dall'o-nitrofenolo, l'o-aminofenolo in cristalli madreperlacei fondenti a 172°, con un rendimento in aminofenolo puro del 25 % del nitrofenolo impiegato: anche il para-nitro fenolo si riduceva nello stesso modo e con eguale rendimento, in para-aminofenolo. Essendo la reazione molto viva quando si mescola direttamente il nitro-fenolo con la fenilidrazina, è conveniente fare la reazione con un solvente (toluolo), e allora la riduzione procede regolarmente. Il dinitrofenolo trattato nello stesso modo dà il sale ammonico del dinitrofenolo.

O. Fischer e L. Wacker (7) hanno studiato in base ad osservazioni precedenti (8) l'azione della fenilidrazina su alcune nitrosobasi.

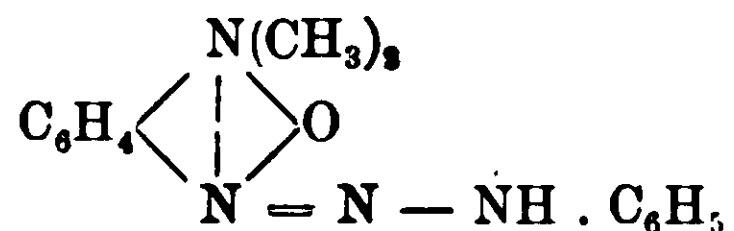
La nitrosoanilina fornisce un prodotto $C_{12}H_{12}N_4O$ e la p-fenilendiamina; gli autori rappresentano nel modo seguente la reazione:

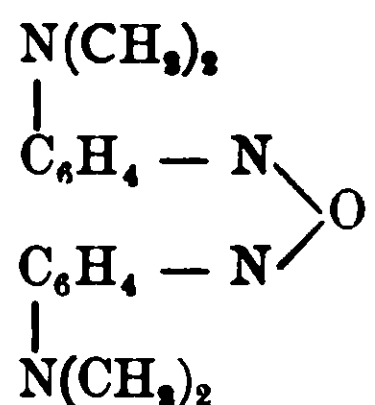
$$3C_6H_6N_2O + 2C_6H_8N_2 = 2C_{12}H_{12}N_4O + C_6H_4(NH_2)_2 + H_2O$$

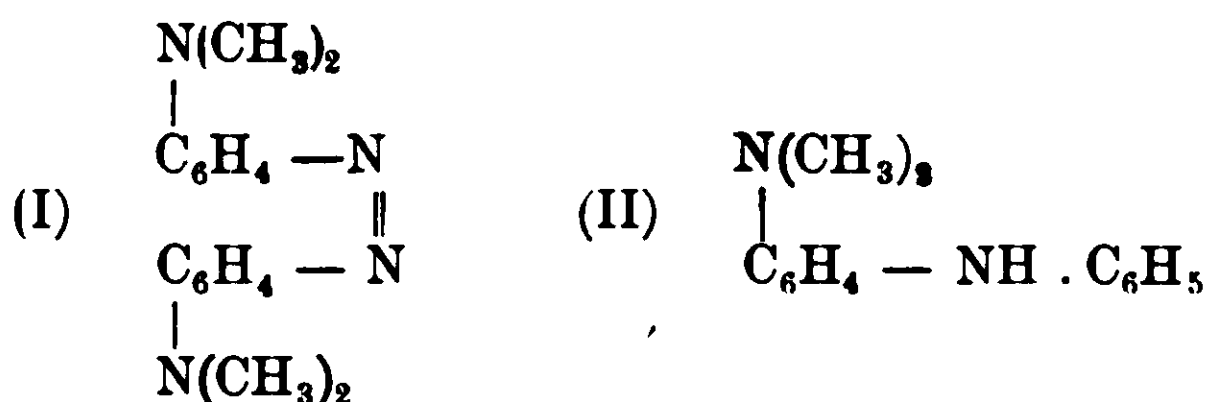
Sciogliendo la nitroso-dimetil-anilina in etere si forma la dimetil-fenilen-diammina :

nitrosodimetilanilina dimetilfenilendiamina

(1) Berichhe, 20, 2633.
(2) Strache e Kitt., M., 13,316.
(3) Z. Anorg. Ch.. 32, 257.
(4) Berichte, 10. 1335 (1877).
(5) id. 20, 1497 (1887).
(6) id. 19, 1754, (1886).
(7) id. 21, 2609, (1888).
(8) id. 21, 685, (1888).

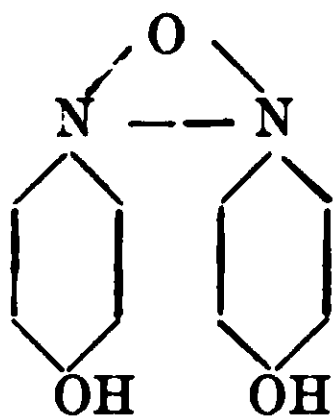
ma inoltre si separa un composto che è diazo-benzol-nitroso-dimetil-anilina, che secondo i suddetti autori ha la seguente costituzione [1]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} N(CH_3)_2 \\ | \\ N \end{array}\right\rangle O \qquad N = N - NH \, . \, C_6H_5$$

Se la reazione avviene in etere assoluto si forma p-azossidimetil-anilina e dimetilfenilendiammina

$$\begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4 - N\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad O \\ C_6H_4 - N\diagup \\ | \\ N(CH_3)_2 \end{array}$$

Operando inline in soluzione alcolica, oltre la dimetilfenilendiammina, prende origine la p-azodimetil-anilina (I) e la dimetilammina-difenilammina (II)

$$(I)\quad \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4 - N \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_4 - N \\ | \\ N(CH_3)_2 \end{array} \qquad (II)\quad \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH \, . \, C_6H_5 \end{array}$$

Il nitrosofenolo viene ridotto a p-amnofenolo e in azossifenolo.

Plancher [2] ha potuto estendere la reazione di Fischer e di Wacker ad altri nitrosofenoli; ottenendo tra l'altro composti del tipo azossi:

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ N & - & N \\ | & & | \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ | & & | \\ OH & & OH \end{array}$$

come pure del tipo azo $- N = N -$ i quali, com'è noto, si ottengono nei processi di riduzione dei nitro e dei nitroso composti.

(1) Berichte, *22*, 621 (1889).
(2) Gazz. chim. it., *25* (II) 879 (1895).

Le proprietà riducenti della fenilidrazina sono state studiate in seguito dal Walker (1). L'azobenzene con la fenilidrazina si trasforma in idrazobenzene

— N = N —     — N — NH —

La fenilidrazina reagisce energiscamente anche con l'aminoazobenzolo e con il diaminoazobenzolo e produce benzolo e anilina.

Lo stesso autore ha osservato che si possono ridurre anche due gruppi; nitro il m-dinitrobenzolo dà o una nitroanilina o la fenilendiamina corrispondente:

$NH_2$ … $NO_2$     $NH_2$ … $NH_2$

L'aminoazobenzolo (2) può dare anche la para-fenilendiammina e l'anilina.

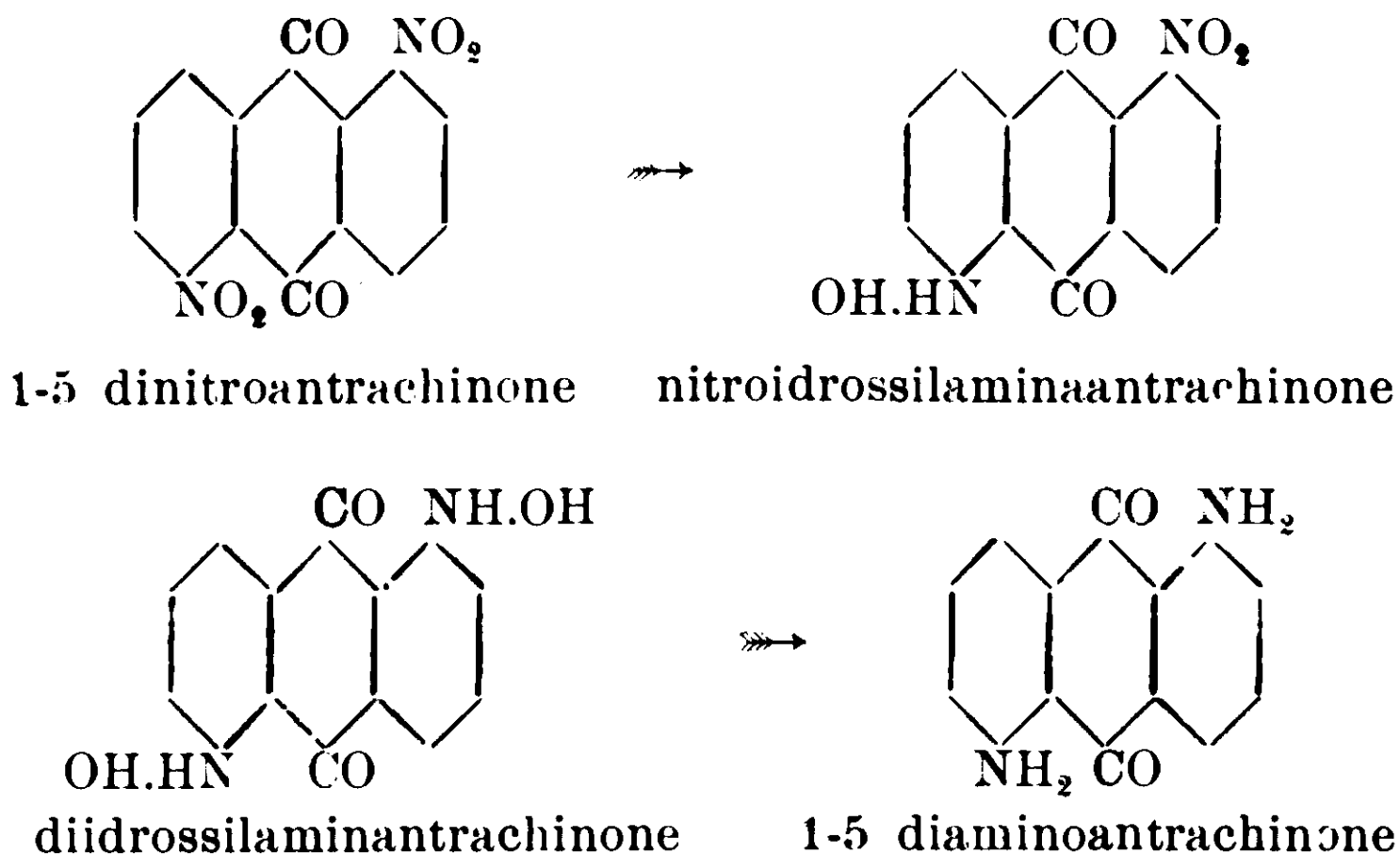
La fenilenidrazina dà luogo ad un'altra reazione particolermente interessante.

Schmidt e Gattermann (3) riducendo l'I-5 dinitrochinone con la fenilidrazina, ottennero oltre al diaminoantrachinone corrispondente, due prodotti di riduzione intermedi:

CO $NO_2$ / $NO_2$ CO → CO $NO_2$ / OH.HN CO

1-5 dinitroantrachinone     nitroidrossilaminaantrachinone

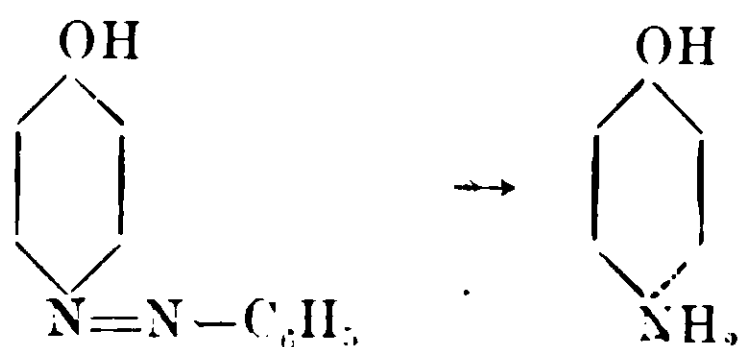
CO NH.OH / OH.HN CO → CO $NH_2$ / $NH_2$ CO

diidrossilaminantrachinone     1-5 diaminoantrachinone

La conoscenza dolle proprietà riducenti della fenilidrazina, ha avuto un notevole incremento dalla reazione di Oddo e Puxeddu (4)

(1) Journ. f. prakt. Chemie, t. 52, p. 141 (1895).
(2) Journ. f. prakt. Ch., *53*, 433 (1896).
(3) Berichte, *29*, 2931 (1896).
(4) Gazz. chim. it., II, p. 598 (1895).

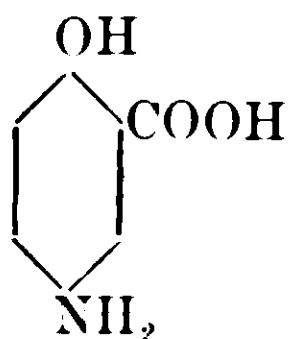
con cui si può facilmente passare dagli ossiazocomposti agli amino-fenoli,

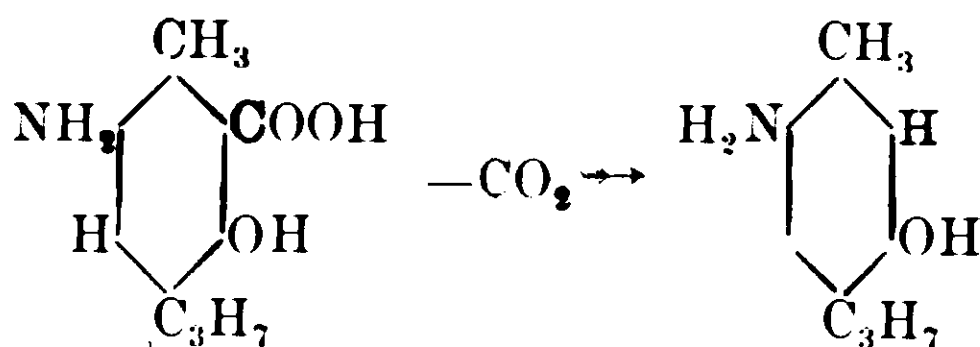
OH → OH

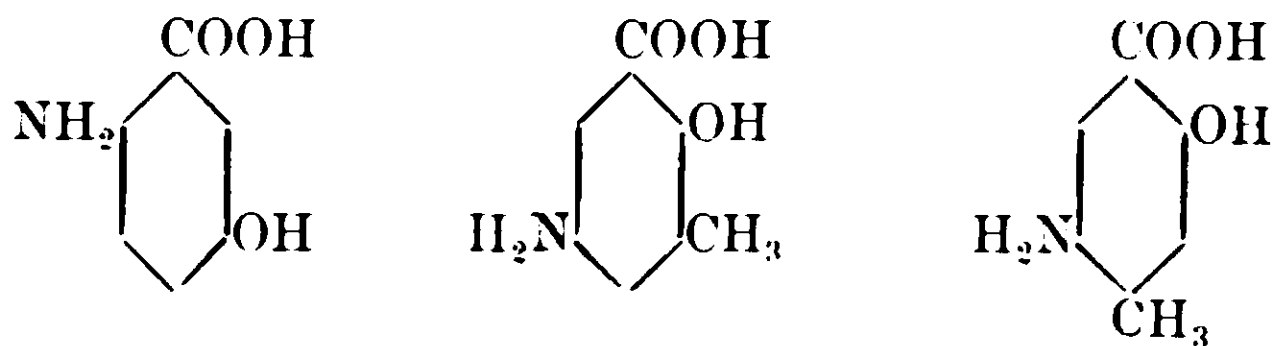
$N{=}N{-}C_6H_5$ → $NH_2$

reazione comparabile con la riduzione dei nitroso e nitrocomposti.

In diverse note ho potuto dimostrare che anche i derivati azoici degli ossiacidi aromatici, forniscono con la fenilidrazina la stessa reazione.

Così dal derivato azoico dell'acido salicilico, ho potuto ottenere l'acido 5-amino salicilico [1].

OH, COOH, $NH_2$

Nel caso del benzolazo composto dell'acido timotico [2] l'aminossiacido libera anidride carbonica, e dà l'amino-timolo:

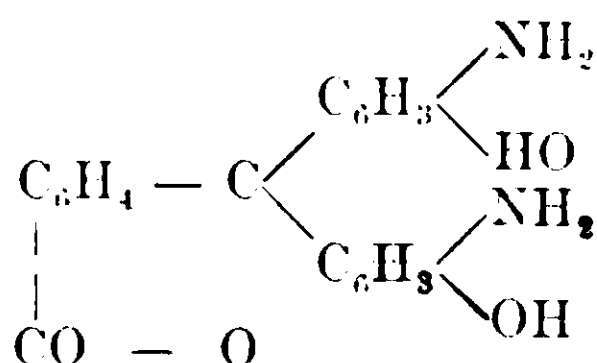
$CH_3$, $NH_2$, COOH, H, OH, $C_3H_7$ $\xrightarrow{-CO_2}$ $CH_3$, $H_2N$, H, OH, $C_3H_7$

Facilmente ho potuto ottenere la preparazione dei seguenti aminossiacidi: 6-amino-m-ossibenzoico, amino-cresotinico, e amino m-cresotinico: [3].

COOH, $NH_2$, OH — COOH, OH, $H_2N$, $CH_3$ — COOH, OH, $H_2N$, $CH_3$

Oltre che per i mono azocomposti, è stata studiata la riduzione anche per i disazo. Già vari sperimentatori avevano stabilito con i

(1) Gazz. chim. it., *36*, II, 1, (1895).
(2) » » » 36 (II) 1 (1906).
(3) „ „ „ 39 (II) (1909).

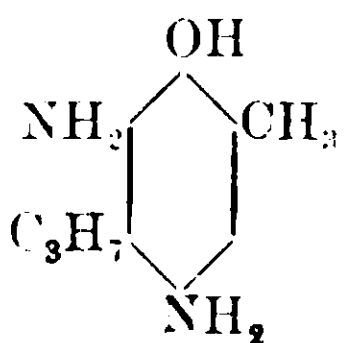
soliti mezzi di riduzione (acido acetico e zinco, acido cloridrico e stagno) che anche i disazo si riducono analogamente ai mono-azo. Basterà ricordare i lavori di Nölting e Kohen ([1]) e di Mazzara ([2]). Da questi e da altri lavori, è stato dimostrato che nella riduzione dei disazo, si ottengono i diamino fenoli spesso instabili, e non identificabili direttamente.

B. Oddo ([3]) riducendo con la fenilidrazina la p.toluolbisazofenolftaleina ha ottenuto la dtaminofenolftaleina :

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C\begin{cases} C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ HO \end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases} \end{cases} \\ | \\ CO - O \end{array}$$

identica a quella ottenuta per riduzione con cloruro stannoso della dinitrofenolftaleina.

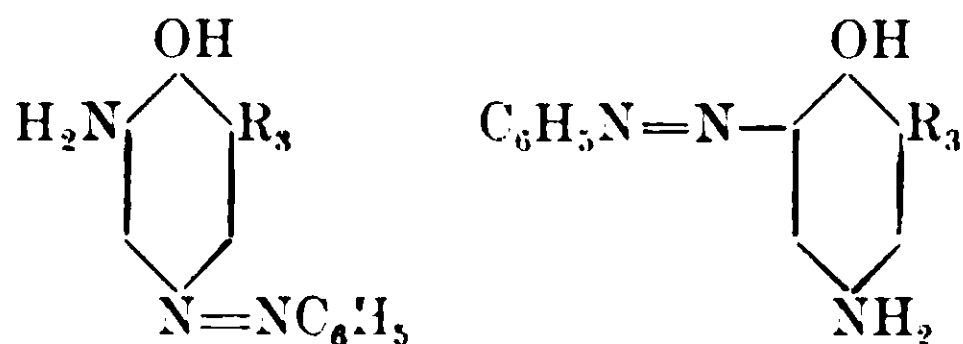
In un lavoro in corso di studio ([4]) estendendo la riduzione con la fenilidrazina anche ai disazo-composti, spero di mettere in rilievo il fatto che questi possono dar luogo a due tipi di composizione differente, a seconda del limite che raggiunge la riduzione : si possono cioè formare o i diamino-fenoli, o dei composti che si possono chiamare aminossiazocomposti.

Nel caso studiato del disazo-carvacrolo, ho potuto ottenere una riduzione completa in diamino carvacrolo

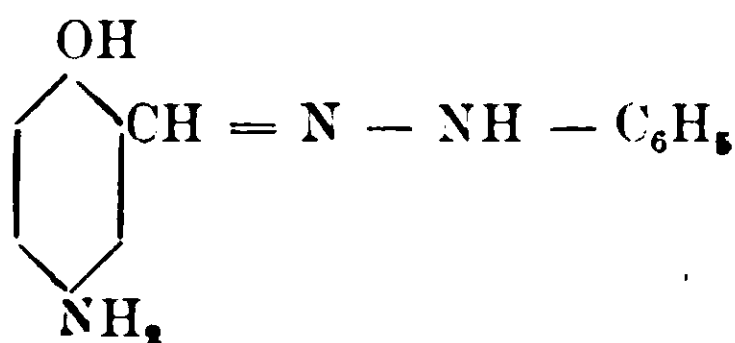
$$C_6H(OH)(CH_3)(NH_2)(C_3H_7)(NH_2)$$

sostanza molto instabile, che si trasforma facilmente con una soluzione concentrata di cloruro ferrico, in ossitimochinone. Analogamente si comporta il diazotimolo. Altri disazo-composti, preparato,

([1]) Ber. 17 - 367.
([2]) Gazz. chim. XV. 52, 214 e 228.
([3]) Gazz. chim. ital.. XLIi, [1913], p. 175.
([4]) Vedi Gazz. chim. [1916].

secondo le indicazioui di Nölting e Cohn [1] invece dànno in certe condizioni un prodotto che sto esaminando che è assai probabilmente un aminossiazocomposto al quale può attribuirsi una delle seguenti formole:

$$\begin{array}{c} OH \\ H_2N \quad R_3 \\ \\ N{=}NC_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} OH \\ C_6H_5N{=}N{-} \quad R_3 \\ \\ NH_2 \end{array}$$

E' infine da notare la riduzione che la fenilidrazina opera sui derivati azoici delle ossialdeidi aromatiçhe. Il gruppo azoico viene anche in questo caso ridotto nel senso preciso come ho ricordato per gli ossiazocomposti ma, per la presenza del gruppo aldeidico nella molecola del composto azoico si forma contemporaneamente l'idrazone.

Nel caso dell'azoderivato dell'aldeide salicilica [2] si ottiene per riduzione con fenilidrazina l'ossiaminofenilidrazone:

$$\begin{array}{l} \quad OH \\ \quad\quad CH = N - NH - C_6H_5 \\ \\ \quad NH_2 \end{array}$$

La riduzione con fenilidrazina degli ossiazocomposti, presenta negli altri metodi dei vantaggi assai notevoli.

I. — Il primo ha la rapidità con cui si possono ottenere i prodotti di riduzione. La riduzione che si ha mescolando direttamente il composto azoico con la fenilidrazina libera. avviene mediante cauto riscaldamento, e si compie in brevissimo tempo. Talvolta [3] basta mescolare i due prodotti intimamente perchè si inizi senz'altro la reazione senza somministrazione di calore.

II. — La separazione dell'aminocomposto, si eseguisce in molti casi aggiungendo al residuo un solvente adatto, da cui possa cristallizzare. Questo è il caso del p-aminofenolo e dell'aminocarvacrolo [4]. In altri casi, si lava con alcool od etere il prodotto della reazione e si ottiene l'amino indisciolto.

[1] Loco citato.
[2] In corso di stampa.
[3] Gazz. chim. it. 36 II, 1, 1906.
[4] „ „ „ 35 II, 598, 1905.

È quello che avviene con gli aminoacidi degli acidi cresotinici. Quando l'aminofenolo non sia molto alterabile con gli alcali. si può sciogliere tutto il residuo in soda diluita e precipitare con anidride carbonica.

III. — Il metodo assicura un rendimento ottimo ed è per ciò, anche per la natura speciale dei prodotti a cui dà origine, da preferirsi a tanti altri in cui alla penosa lungaggine dei metodi di separazione, fa riscontro un rendimento assai limitato.

IV. — È inoltre di somma importanza la purezza dei prodotti ottenuti. Gli aminofenòli che ho preparato sono stati sempre ottenuti purissimi; anche gli aminossiacidi si ottengono abbastanza puri ma non sempre, è ciò indipendentemente dal metodo di preparazione, è possibile ricristallizzarli.

V. — La reazione è di carattere generale, decorre sempre nello stesso modo, in modo da costituire un metodo rapido e redditizio, preferibile agli altri finora sperimentati.

È infine da notare che non solo gli ossiazocomposti ma anche i loro acetil-derivati reagiscono con la fenildrazina nel solito modo dando origine agli aminofenoli; gli eteri etilici invece degli stessi ossiazocomposti non reagiscono affatto. Questo comportamento differenziale messo in relazione con la tanto dibattuta questione della costituzione degli ossiazocomposti [1] ha fornito materia per la determinazione della posizione dell' acetile in questi corpi. Infatti se questi acetil-derivati dànno nella riduzione con fenilidrazina degli aminofenoli ciò dimostra che il gruppo acetilico è legato originariamente all' azoto e non all' ossigeno. Se fosse legato all' ossigeno si sarebbe ottenuto iuvece l'acetilderivato dell'aminofenolo.

Cagliari - **Istituto di Chimica Generale.**

[1] **Gazz. - Chim. It. 36 (II) 1906.**

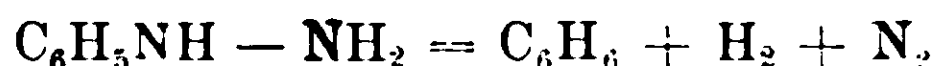
# Comportamento di alcuni ossidi metallici con la fenilidrazina.

## Nota preliminare di ERNESTO PUXEDDU.

La fenilidrazina come sostanza riducente, è stata sperimentata con numerosi tipi di composti organici. La sua molecola [1] che a 300° si scompone svolgendo azoto:

$$2\ C_6H_5NH - NH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_6 + NH_3 + N_2$$

in determinate condizioni subisce una decomposizione più profonda e svolge insieme all'azoto, anche l'idrogeno che esplica però interessanti reazioni riduttive:

$$C_6H_5NH - NH_2 = C_6H_6 + H_2 + N_2$$

Il comportamento degli ossidi metallici con la fenilidrazina, non è privo di interesse. In questa nota dò semplicemente notizia delle prime osservazioni da me fatte con alcuni ossidi.

Era stato già osservato [2] che l'ossido di mercurio, trattato con soluzione eterea di fenilidrazina, dà origine al mercurio-difenile, mentre lo stesso ossido, con una soluzione di solfato di fenilidrazina, produce la diazobenzolimide e il solfato di diazobenzolo.

L'acqua ossigenata ossida la fenilidrazina e dà luogo alla diazobenzolimide [3]. Altre reazioni eseguite su diversi composti inorganici, come nel liquido di Feheling [4], confermano la notevole attività riducente della fenilidrazina. Ho ripetute alcune esperienze già note; quella per esempio dell'ossido di mercurio del Fischer. Il risultato concorda in parte soltanto come dirò più avanti. Sono in corso esperienze complementari per decidere a che cosa siano dovute le differenze.

Ho creduto poi opportuno di estendere le osservazioni a tutti gli ossidi e sebbene in questa nota non sia fatta menzione che di un numero limitato di essi, pure posso già affermare che oltre a quelli qui presi in considerazione, altri reagiscono con la fenilidrazina in determinate condizioni, come del resto farò noto in altro lavoro.

(1) Walther J. pr. (2) 53.471.
(2) Fischer, Annalen 199-320.
(3) Wurster, Berichte *20*-2633.
(4) Strache e Kitt M. 13 - 316.

Quando si fanno reagire i diversi ossidi di mercurio con la fenilidrazina libera senza uso di solvente, si osserva una reazione molto viva, con notevole innalzamento di temperatura. La reazione non è però identica con tutti gli ossidi. L' ossido giallo preparato di recente, reagisce più energicamente non solo di quello preparato da tempo, ma anche dell'ossido rosso cristallino. Quest' ultimo anzi versato a piccole dosi nella fenilidrazina, s' imbrunisce lentamente provocando un lento sviluppo gassoso che si fa più vivo e più rapido dopo qualche tempo, mentre l'ossido giallo fresco reagisce istantaneamente con uno sviluppo abbondantissimo di vapori colorati soffocanti. Anche l' ossido giallo preparato da tempo, reagisce in forma violenta, sebbene in modo sensibilmente meno intenso. Il comportamento differenziale tra l'ossido giallo e l'ossido rosso però, sebbene si osservi nettamente e sia paragonabile con quelle reazioni (1) descritte nella letteratura degli ossidi di mercurio a proposito della loro molto discussa isomeria, non si mantiene però se non in proporzione minima quando l' ossido rosso cristallino finamente polverizzato in un mortaio d'agata viene sottoposto al l' azione della fenilidrazina. In queste condizioni, anche l'ossido rosso entra in reazione subito con sviluppo abbondante di vapori.

L'influenza dello stato di suddivisione era stato già osservato.

Ostwald (2) combattendo l' opinione di Cohen affermante in base a ricerche elettrochimiche l' isomeria dei due ossidi, ha potuto dimostrare che la pretesa differenza di solubilità dell' ossido rosso nei bromuri e nei joduri alcalini, viene notevolmente attenuata polverizzando finamente l' ossido. E' molto probabilmente in giuoco in questi fenomeni, l' influenza che può esercitare la tensione superficiale sull' equilibrio chimico.

Un' altro fatto notevole ho osservato nella reazione dell' ossido di mercurio sulla fenilidrazina in soluzione eterea. E' il noto fenomeno della estinzione del mercurio per cui il metàllo liquido assume uno stato polverumento speciale. L' ossido giallo versato neila soluzione eterea di fenilidrazina, reagisce istantaneamente riducendosi in mercurio polverulento che si raccoglie nel fondo del recipiente sotto foıma di polvere grigio-azzurra.

(1) Proc. Roy. Soc. 51. 60 ( *L. cc* ) — Z. f. ph. Chem. 34.69 (1900).
(2) Z. f. ph. Chem. 18, 159, 1895.

Anche l' ossido mercuroso reagisce vivamente con la fenilidrazina mettendo in libertà il mercurio.

Degli ossidi di piombo furono fatti reagire con fenilidrazina, l'ossido salino rosso $Pb_3O_4$ e il biossido nero $PbO^2$. Soltanto questo ultimo reagisce a temperatura ordinaria con la fenilidrazina tanto se questa è in soluzione come se si aggiunge allo stato libero e senza solventi; l'altro reagisce solo se viene riscaldato convenientemente.

I due ossidi di piombo dànno luogo al sottossido nero $Pb_2O$ già studiato da Berzelius, da Dulong, Boussingault. Pelouze ed altri.

Il biossido di piombo reagisce in diverso modo a seconda della temperatura a cui si opera; riscaldando a circa 60° il miscuglio delle due sostanze si ottiene per residuo una polvere che è costituita di ossido giallo: se si spinge la riduzione fino ai 17° si ha invece il sottosido $Pb_2O$ nero untuoso di cui abbiamo già parlato; innalzando ancora la temperatura si forma una notevole quantità di piombo metallico.

## PARTE SPERIMFNTALE,

### Fenilidrazina e giallo rosso di mercurio.

L' ossido giallo è stato preparato sciogliendo gr. 50 di sublimato in un litro d' acqua distillata e precipitando con potassa alcoolica.

Si riscalda leggermente durante la precipitazione. si lava il precipitato tenuto al riparo dalla luce, per decantazione. si raccoglie e si asciuga.

Gr. 5 fenilidrazina purissima si trattano con eguale peso di ossido giallo: questo si aggiunge a piccole dosi alla fenilidrazina tenendo un termometro immerso nel miscuglio. Ogni granellino di ossido provoca istantaneamente una viva reazione ed un getto di vapori colorati di odore soffocante s' innalza dal recipiente. La reazione è rapida e violenta, si spegne in un momento e poi si ridesta per aggiunta di altro ossido. La temperatura del termometro s' innalza di mano in mano fino ad un massimo. Nel recipiente si liberano numerose goccioline di mercurio e rimane un residuo rossastro, liquido formato in gran parte da fenilidrazina inalterata.

Se l' ossido giallo si aggiunge alla soluzione eterea della fenilidrazina; e se si usano le stesse proporzioni di prima, si osserva

dapprima uno sviluppo gassoso mentre la polvere gialla cade al fondo del recipiente diventando grigio-azzura. L' innalzamento della temperatura è in principio quasi insensibile, ma con nuova aggiunta si arriva fino all' ebollizione dell' etere, mentre lo sviluppo gassoso è più rapido.

La polvere grigio-azzurra, raccolta e lavata accuratamente con etere, e poi con benzolo, non è altro che mercurio finamente suddiviso; se si mette in un mortaio e si schiaccia con forza, le infinite e minutissime particelle si riuniscono insieme e formano una grossa goccia di mercurio.

La soluzione eterea svaporata, lascia un residuo cristallino, che liberato dalla fenilidrazina rimasta inalterata, e ricristallizzato dal benzolo, si presenta in aghi prismatici quasi bianchi, fondenti a 120°-123°.

Si tratta del mercurio difenile ottenuto dal Fischer per la prima volta [1]. In altre prove eseguite con ossido di mercurio giallo preparato da alcuni mesi si nota che la reazione è sensibilmente più blanda, tanto con fenilidrazina sciolta in etere, quanto con fenilidrazina senza solvente intermediario. Di più, usando solvente, si ottiene parimenti polvere grigio-azzurra, ma in qualità più abbondante mescolata con una sostanza bianca in iscaglie madreperlacee, fondenti a circa 250°. Questa si può separare trattando la polvere o con alcool o con benzolo bollente. La polvere così purificata, è all' esame microscopico, amorfa.

## Fenilidrazina e ossido rosso di mercurio.

L' ossido rosso di mercurio è stato da un preparato sciogliendo gr. 200 di mercurio in acido nitrico. Eliminati i vapori nitrosi, l'ossido ottenuto, è stato accuratamente conservato al riparo dalla luce.

Il suo comportamento fu studiato tanto eon la soluzione eterea e benzolica della fenilidrazina, quanto con questa sostanza senza uso di solventi. Sperimentando con ossido di mercurio rosso cristal-

[1] Neil' eseguire questa rezione, non mi sono valso delle indicazioni del Fischer, perchè il suo lavoro citato in principio della mia nota non lo conosco se non attraverso il riassunto del Beilstein. Non ho potuto infatti procurarmi il numero degli Annalen dove è inserita la memoria in questione.

lino così come si ottiene nella sua preparazione nel modo indicato per l'ossido giallo, si nota che mentre quest' ultimo reagisce violentemente e istantaneamente, l' ossido rosso dà una reazione molto blanda e quasi inavvertibile nel primo momento. Si nota solamente un imbrunimento dei cristalli d' ossido e una leggera effervescenza. Aggiungendo altro ossido e riscaldando leggermente, la riduzione si manifesta più energica e poi prosegue intensificandosi fino a completa riduzione dell' ossido di mercurio. Suddividendo minutamente la polvere cristallina dell' ossido rosso con un mortaio di agata e ripetendo la reazione con fenilidrazina, la differenza che si notava prima, è quasi svanita; ora l' ossido entra rapidissimamente in reazione e questa decorre in forma violenta con sviluppo di vapori gialli e soffocanti. Al fondo del recipiente si raccoglie una grossa goccia di mercurio, oltre ad un residuo rossastro.

Per il comportamento con la soluzione eterea della fenilidrazina ho seguito esattamente il metodo già sommariamente indicato per l' ossido giallo. Salvo qualche piccola differenza che cercherò di chiarire con altre prove, la riduzione si manifesta nello stesso modo dell' ossido giallo. Si nota anche qui la polverizzazione del mercurio e si ottiene una piccola quantità di sostanza cristallizzata in aghi, che è assai probabilmente il mercurio difenile.

### Fenilidrazina e ossido mercuroso.

La riduzione dei due ossidi mercurici, non dà come si poteva pensare, dell' ossido mercuroso: essa arriva sino al mercurio metallico, L' ossido mercuroso preparato convenientemente dal nitrato corrispondente, è stato trattato con fenilidrazina ed ha dato luogo ad una viva reazione con separazione di mercurio.

### Fenilidrazina e Perossido di piombo

Con l' ossido $PbO_2$ la fenilidrazina reagisce direttamente e quasi istantaneamente a freddo: immergendo il termometro nel miscuglio, si osserva un innalzamento di temperatura, di 20°. Versando poi il biossido a dosi un po' grandi, la reazione è più violenta e si ha una fiammata improvvisa. Se il miscuglio dell' ossido e della fenilidrazina si riscalda con piccola fiamma in una bevutina, si osserva verso 60° una ripresa della reazione. Innalzando la temperatura

mano a mano fino a 17°, la reazione che procede viva ma regolare fino a questo punto si fa più intensa, e il residuo polverulento che si trova nella bevutina. si raggruma e si fa spugnoso. Questo, polverizzato lavato a più riprese con etere, e poi filtrato, dà un residùo nero, untuoso al tatto. Riscaldato in navicella di porcellana, si trasforma in una polvere gialla, che a temperatura alta è rossa e ridivente gialla col raffreddamento. La polvere gialla non è altro che litargirio che reagisce con gli acidi, ed è solubile in potassa bollente.

La polvere nera per il suo comportamento si può ritenere come sottossido di piombo $Pb_2O$. E da osservare che nella polverizzazione del residuo spugnoso, si nota la presenza di piccoli granuli metallici mescolati col sottosido. Spingendo il riscaldamento del miscuglio di fenilidrazina e perossido di piombo fino a temperatura più alta di quella praticata nella riduzione suddetta, si ottiene una maggiore quantità di piombo metallico, mentre operando a temperatura più bassa, a circa 60°, si ha una polvere bruna, superiormente ricoperta da uno strato giallo.

### Fenilidrazina e Minio.

Il minio non reagisce a temperatura ordinaria con la tenilidrazina, differenziandosi perciò dal perossido. Ma se si riscalda il miscuglio con una piccola fiamma s' inizia ben tosto una viva reazione che conduce a risultati analoghi ai precedenti, Si ottiene infatti lo stesso residuo spongioso e untuoso, che lavato accuratamente, si trasforma col calore, nella polvere gialla, solubile in potassa e che si combina con gli acidi e che è come abbiamo già detto, il protossido.

---

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# Meccanismo della reazione del PERKIN.

Nota di M. BAKUNIN e G. FISCEMAN.

## I.

Nelle sintesi degli acidi non saturi, da me attuate, la mia attenzione è stata sempre richiamata dalle apparenti modificazioni che le aldeidi, le anidridi e i sali subiscono nell'atto del mescolarsi.

Una elevazione spontanea di temperatura, un passaggio da una massa liquida con parti solide grossolane ad una massa abbastanza omogenea quasi mucilagginosa con un imbianchimento della stessa, e questo senza constatare in inizio formazione degli acidi non saturi.

D' altro canto i rendimenti di questi ultimi, che variavano con piccole modificazioni nei rapporti dei corpi reagenti, i prodotti secondari, che aumentavano o diminuivano per circostanze non facilmente determinabili, l'eccesso di anidride acetica, che arbitrariamente si usava senza spiegarsi il perchè essa servisse ed in quali proporzioni, mi hanno indotto, facendo tesoro dei fatti osservati nei miei lavori, ad intraprendere una serie di ricerche sul comportamento rispettivo dei singoli composti dai quali si parte ed a precisare le condizioni di formazione dei prodotti secondarii.

Ho preferito in tutte queste ricerche seguire una via analitica uel senso di rendere più facili le interpretazioni diminuendo i termini delle reazioni e procedendo per gradi dal più semplice al più complesso.

Da quanto è esposto in questa ed in altra pubblicazione [1] risulta esservi reazioni determinate o facilitate esclusivamente da soluzioni colloidali ed altre che appaiono dovute a quello stato speciale di semplificazione che i corpi subiscono nelle trasformazioni chimiche semplificazioni, indicabili con un termine abbastanza vago, come stato nascente. Esse possono tanto riguardare scissioni di complessi molecolari, quanto speciali modificazioni spaziali dei varii aggruppamenti atomici delle molecole. E' assai probabile che azioni colloidali vengono anche esercitate su questi prodotti di semplificazione, facilitando o determinando le sintesi.

[1] Annali Ch. It. 1916.

Nel curare la letteratura ho limitato le indicazioni a quei lavori che potessero servire di esempio come tipo di reazioni o che dessero luogo a speciali discussioni, trascurando di riferire sul grandissimo numero di sintesi, le quali, per quanto interessanti, erano dal lato teorico una ripetizione del medesimo fatto.

Sulla influenza che le condizioni speciali possono avere sulla formazione di isomeri spaziali sarà detto in altra pubblicazione.

M. BAKUNIN

II.

Il Bertagnini [1], guidato dalla reazione del Chiozza [2], tra acido cinnamico e potassa nella quale si forma acido benzoico ed acido acetico, ideò una sintesi dell' acido cinnamico per scaldamento in tubi chiusi di $C_6H_5COH$ e $CH_3COCl$. Più tardi la medesima sintesi fu fatta per l' acido fenilangelico $C_6H_5CH: C(C_2H_5)COOH$ sostituendo al cloruro di acetile il cloruro di butirrile [3].

La nota sintesi del Perkin deve considerarsi come una felice modificazione della sintesi del Bertagnini. In essa il cloruro di un acido viene sostituito della sua anidride [4].

Solo coll' anidride dell' acido doveva essere mescolato il sale sodico corrispondente o l' acetato sodico.

L' avere osservato che nella sintesi dell' acido cinnamico da aldeide benzoica ed anidride acetica l' acetato sodico poteva essere indifferentemente sostituito da altri acetati e da valerianato sodico, fece che al sale si desse una secondaria importanza, considerandone la funzione come semplicemente condesante e indusse il Perkin a mutare le anidridi per le sintesi di nuovi acidi non saturi, accompagnandole talvolta da sali col medesimo radicale, talvolta da sali con radicali differenti, senza rilevare nel prodotto finale l' influenza del sale.

Le aldeidi scelte da Perkin erano della serie aromatica, le anidridi della serie grassa.

(1) Cimento IV, 46.
(2) J. 1853, 433.
(3) Fittig e Bieber, A. 153-364 e J. B. 1869, 583.
(4) Soc. 1875, (2) 13-10 e J. B. 1875, 590; Soc. 1877, 1-388.

Oglialoro [1] fece alla sintesi del Perkin una modificazione paragonabile a quella che il Perkin aveva fatto alla sintesi del Bertagnini.

All' anidride dell' acido sostituì il sale dello stesso, sempre in presenza di anidride acetica, e osservò nella sintesi attuata tra fenilacetato sodico e aldeide benzoica la formazione di acido fenilcin namico.

Estesa tale reazione ad altre aldeidi ed a sali sodici di altri acidi [2] il comportamento rispetto il sale venne confermato ed inoltre dalla mancanza di reazione tra aldeide benzoica e paratoluato sodico [3] emerse la necessità della presenza del gruppo $R-CH_2-COOH$, perchè la reazione fosse avvenuta.

Queste memorie del Perkin e dell' Oglialoro divennero il cardine dei successivi lavori e delle vivaci discussioni per stabilire tra quali termini la reazione si compie, e quale la funzione dei singoli composti, che intervengono nella stessa.

Nel 188 il Fittig [4] dimostrò che dal succinnato sodico con benzaldeide ed anidride acetica si formava pel tramite di un probabile acido lattonico l' acido fenilcrotonico, assai meglio che partendo da anidride succinica; e dal tartrato sodico con benzaldeide e anidride acetica un idrocarburo non saturo $C_{10}H_{12}$, derivabile dal tartrato anche col tramite di un acido lattonico.

Il Fittig concludeva per l' intervento diretto del sale nella sintesi e per la condensazione aldolica come forma di passaggio.

Nei successivi lavori [5] sperimentando benzaldeide e malonato sodico, a temperatura ordinaria, cioè quando non reagirebbe l' anidride acetica, e con succinato sodico e benzaldeide, sempre in presenza di anidride acetica, ottenne acido cinnamico ed acido fenilcrotonico, anche sostituendo all' anidride acetica acido acetico.

Da propionato sodico, benzaldeide ed ac. acetico lo Stuart [6] ebbe pure acido lenilcrotonico.

[1] G. 1878, 429.

[2] Aldeide salicilica, l. c. 1879. 428; aldeide anisica, id., 533; acido fenolglicolico, 1880, 485.

[3] G. 1879, 533.

[4] B. 14. 1824.

[5] B. 16. 1436.

[6] B. 16, 1487.

E lo Slocum (1) ripetendo le esperienze del Perkin con butirrato sodico, benzaldeide ed anidride acetica ottenne a basse temperature acido fenilangelico, ad elevate mescolanze di acido fenilangelico ed acido cinnamico.

La Schneegans (2) trovò che al pari delle aldeidi aromatiche le aldeidi grasse, come l'aldeide valerianica, l'heptanal reagiscono con acetato sodico in presenza di anidride acetica dando gli acidi non saturi corrispondenti.

La trasformazione dei sali in anidride e viceversa, per doppio scambio tra i sali e le anidridi messe o reagire, fu invocata a sostegno delle due testi.

Dal Tiemann e Kraaz (3) a sostegno della tesi che la reazione si compie tra l' anidride e l' aldeide, dal Fittig a sostegno dell' opposta che all' anidride sostituisce il sale (4).

Il Perkin ritornando nel 1886 (5) a questi studii, opina per la formazione di prodotti iintermedii tra anidridi ed aldeidi sul tipo del diacetato di benzilidene $C_6H_5CH(OOCCH_3)_2$ ed osserva che questo ha la medesima composizione del derivato acetilico dell' acido fenillatico $C_6H_5CH(OCOCH_3)(CH_2COOH)$ nel quale potrebbe trasformarsi per trasposizione molecolare, trasposizione, che l' acetato alcalino o sale omologo determinerebbe.

A confermare tale influenza degli acetati alcalini egli ricorda la sintesi del Caro da bicloruro di benzilidene ed acetato sodico, nella quae se all' acetato sodico viene sostituito l' acetato di argento, il prodotio finaie è il diacetato di benzilidene e non l' acido cinnamico.

L' interpretazione che dà il Perkin su questa speciale azione degli acetati alcalini non pare convincente e vedremo in seguito, come il differente comportamento dell' acetato di sodio e di argento possa spiegarsi.

Ammessa poi la formazione di anidridi, derivanti dal sale per doppio scambio tra sali e anidridi, egli spiega la contemporane for-

(1) A. 227, 53.
(2) A. 227, 79.
(3) B. 15, 2061.
(4) A., 227, 48.
(5) Soc. trans. 49, 317.

mazione dei composti non saturi proveniente dal sale e dall' anidride reagenti, ma insiste sulla prevalenza dell' acido derivante dall' inidride dalla quale si parte e cita come esempio la reazione tra anidride isobutirrica, acetato con benzaldeide ed anidride acetica, isobutirrato con benzaldeide. Nel primo caso l' acido cinnamico si ha solo in tracce, nel secondo per 44 %, mentre la quantità di butenilbenzene formantesi (misurabile dal $CO_2$ proveniente dalla decomposizione del rispettivo acido non saturo) era nel primo caso più del 20 %, nel secondo circa il 10 %. Usando come sale sodico il butirrato normale o l' isobutirrato invece dell' acetato con anidride isobutirrica e benzaldeide ottiene col butirrato: acido fenilangelico 17 % e butenilbenzene 21 % e coll' isobutirrato: solo butenilbenzene 28 %.

Riferire su tutti i lavori, che hanno avuto per fine il realizzare la preparazione di acidi non saturi colla sintesi del Perkin e sulle quistioni sorte sui rendimenti percentuali degli acidi derivanti dall' anidride e dal sale impiegato, sarebbe compito lungo e non proficuo, perchè, come vedremo, lo stato fisico dei corpi, la durata e la temperatura della reazione hanno tale influenza, che, salvo a stabilire una serie di condizioni fino a trovare l' *optimum* per ciascuna reazione, le deduzioni sarebbero poco esatte.

Basterà tener conto degli esempi citati e di altri che saranno ricordati nel corso del lavoro e delle esperienze attuate per dare una chiara visione della tecnica della reazione.

Salvo qualche reazione con composti chetonici, come acido fenilgliossilico, piruvico, ecc. di solito uno dei corpi è un' aldeide sia della serie grassa: acetica, propionica, butirrica, enantica ecc. sia della serie ciclica: furfurolo, aldeide tiofenica, ecc, sia della serie aromatica: benzoica, nitro-cloro-ossi benzoiche, toluiche, naftoliche, cinnamica, ecc.

Colle aldeidi sono mescolati sali ed anidridi sia della serie grassa, sia dell' aromatica, che hanno talvolta radicale comune, talvolta radicale diverso.

La sintesi dell' acido cinnamico è il tipo di quelle con sale e acido con radicale comune (1) con un rendimento massimo dell' 84

(1) Perkin, Soc. Trans. 49, 321.

per cento, ma anche con rendimenti di molto inferiori, certo in dipendenza del rapporto dei corpi reagenti, della durata o della temperatura della reazione; ma queste particolarità non risultano dalla su ricordata pubblicazione.

L'identità dei radicali dell'acido e dell'anidride in questo, come in altri casi simili, non dà la possibilità di discutere sull' influenza dei due corpi sul prodotto finale.

Ma in molti casi l'anidride ed il sale hanno radicali differenti, la quistione del modo come entrambi intervengono nella reazione è qui aperta ed ha dato luogo ai più disparati pareri.

Se si passano in rassegna le sintesi, che si hanno da sali della serie aromatica con anidridi della serie grassa, l'acido non saturo che si forma è sempre corrispondente al sale, per quanto non sia escluso che si formi in piccola quantità l' acido corrispondente all'anidride.

Gli esempi sono numerosissimi: basterà ricordarne alcuni, oltre quello già accennato dall'acido fenilcinnamico, così: da aldeide benzoica, anidride acetica con fenilglicolato ac. ossifenilcinnamico [1], con cresolglicolati ac. cresolcinnamici [2], con timoglicolati ac. timolcinnamici [3], con eugenoglicolati ac. eugenolcinnamici [4], con ippurato ac. benzoilamidocinnamico [5] e lo stesso dicasi per l'aldeide salicilica, le nitrobenzoiche, ecc. ecc.

Con sali della serie grassa ed anidridi della medesima serie vi sono esperienze dalle quali risulta che l'acido non saturo deriva dal sale, altre dalle quali risulta che deriva dall'anidride ed altre infine dalle quali risulta che il prodotto finale è una mescolanza di due acidi non saturi col radicale dell'anidride e del sale.

Occorrerà per essere più chiari citare, coordinandole tra loro, qualcuna di queste esperienze.

L'acido fenilcrotonico è preparato dal Perkin [6] da aldeide benzoica con anidride propionica indifferentemente mescolata a propio-

(1) Oglialoro, G. 1880, 481.
(2) Oglialoro, Forte, G. 1890, 505.
(3) Nicotera, G. 1890, 357.
(4) Denozza, G. 1893, 553.
(5) Robuffat, G. 1889, 38.
(6) Soc. 1, 1877, 388.

nato sodico od acetato sodico. Lo Stuart invece lo prepara [1] da benzaldeide, pronionato sodico ed acido acetico a 180-200°, si formano contemporaneamente solo piccole quantità di acido cinnammico.

Secondo il Perkin [2] l'anidride acetica con benzaldeide dà sempre acido cinnammico sia mescolandola con propionato, sia con acetato, sia con butirrato, sia con altri sali.

Il Fittig [3] ripetendo le esperienze del Perkin con butirrato sodico, anidride acetica e benzaldeide trova che a 100° si hanno notevoli quantità di acido fenilangelico, senza tracce di acido cinnamico, mentre i medesimi corpi a 150° danno acido fenilangelico ed acido cinnamico nel rapporto di 1 a 2 ed a 180° nel rapporto di 1 a 10.

Il Perkin [4] da anidride butirrica, benzaldeide ed acetato ha acido fenilangelico.

Il Michael [5], con un prolungato riscaldamento a 100° ottiene sia da anidride butirrica, acetato e benzaldeide, sia da butirrato sodico, anidride acetica e benzaldeide, una mescolanza di acido cinnamico ed acido fenilangelico con prevalenza di quest'ultimo.

La differenza delle proporzioni dei due acidi non è tale da meritare rilievo, anche perchè il prodotto insolubile (possibilmente anidride dell'ac. non saturo) non è studiato.

Lo stesso dicasi della sintesi attuata dal medesimo A. rispettivamente con anidride capronica, acetato e benzaldeide e capronato sodico, anidride acetica e benzaldeide, a parte le diversità di rendimento alle diverse temperature, si ha un comportamento perfettamente paragonabile al caso dei composti butirrici con formazione di acido butilcinnamico invece di acido fenilangelico.

Si è già ricordato il comportamento dell'anidride isobutirrica e dell'isobutirato, anidride acetica, ecc.

Delle esperienze sussidiarie furono compiute sull'azione reciproca tra anidridi e sali.

Secondo il Tiemann [6] l'anidride dell'acido grasso meno ricco

(1) B. 16, 1437.
(2) L. c., 1877 e 1886.
(3) Soc. 1877, l. c.
(4) B. 34, 927.
(5) B. 15, 2561.

in carbone in presenza di un sale sodico di acido grasso più ricco in carbone si trasformerebbe sempre il primo in sale ed il secondo in anidride.

Il Michael [1] da anidride acetica e isobutilacetato sodico a 100° ricava anidride isobutilacetica.

Da anidride acetica e capronato sodico: anidride capronica in notevole quantità.

Da anidride acetica e butirrato sodico a 100°: anidride butirrica con buon rendimento.

Da anidride butirrica ed acetato sodico a 150°: scarsa reazione; a 180°: notevole quantità di anidride acetica.

Da propionato sodico e anidride acetica a 100° si avrebbe una quantità maggiore di anidride propionica che a 130°.

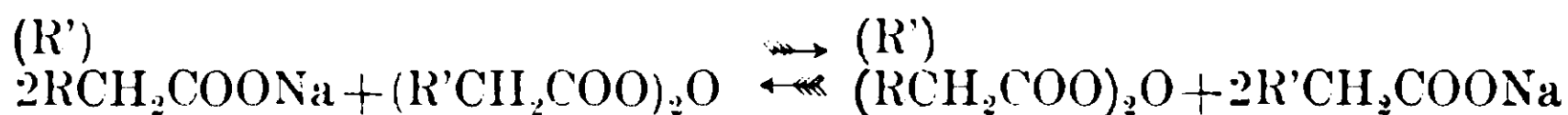
Lasciando per ora da parte gli argomenti che gli autori detraggono dalle varie esperienze in favore delle due tesi, vediamo quale deve essere il principio fondamentale della reazione.

La reazione si fonda sulla presenza di un atomo di ossigeno caratterizzato, come è noto, da una notevole movibilità e questo è l'ossigeno aldeidico $O{=}C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown R\end{matrix}$ e sulla presenza di due atomi di idrogeno egualmente movibili $H_2{=}C\begin{matrix}\diagup R'\\ \diagdown COO.\end{matrix}$

Ad aumentare o a diminuire la movibilità di questi atomi debbono contribuire i gruppi (R o R') che saturano le altre valenze del carbonio aldeico e di quello legato ai due idrogeni. Vi saranno dei casi ove l'influenza di questi può essere tale da permettere che la sintesi avvenga tra due termini senza intervento di un terzo, come sarà sperimentalmente dimostrato.

Ma in generale, perchè la reazione avvenga o perchè essa sia più completa, è indispensabile che si trovino assieme all' aldeide contemporaneamente un' anidride ed un sale, oppure un acido ed un sale, o in genere due composti che debbono potere dare una reazione di doppio scambio.

L'equazione che caratterizza questa reazione sarà la seguente:

$$\overset{(R')}{2RCH_2COONa} + (R'CH_2COO)_2O \rightleftarrows \overset{(R')}{(RCH_2COO)_2O} + 2R'CH_2COONa$$

[1] L. c.

o equazione analoga, se i composti saranno differenti; essa sarà riversibile ed avverrà con rapidità diversa secondo la prevalente acidità dell'uno o dell'altro radicale e secondo la temperatura e lo stato fisico dei corpi reagenti.

Quale l'importanza di questo doppio scambio?

Noi ignoriamo quale sia l'aggregato molecolare dei corpi solidi e liquidi o in apparente soluzione e ignoriamo quale sia la reale struttura di questo edifizio molecolare. Certo esso non deve mancare di una certa complessità.

Nell'atto nel quale si determina un doppio scambio di qualsiasi natura è logico ammettere che si determinino sia pure fuggevoli scissioni di complessi molecolari o modificazioni nelle disposizioni spaziali dei gruppi atomici, pei quali ciascuno di questi diventi più atto a reagire.

Ed è in queste speciali condizioni che trovasi ciascuno dei gruppi $CH_2$ e reagiranno entrambi o uno di essi, secondo l'influenza che il radicale R o R' eserciterà sulla stabilità del gruppo, sempre in rapporto alla temperatura ed allo stato fisico del miscuglio.

Se consideriamo sotto questo aspetto i risultati delle sintesi precedentemente ricordati, ci spiegheremo che nei casi, nei quali l'R dei sali è un gruppo $C_6H_5$ o un suo derivato, l'influenza nella reagibilità dei prodotti deve essere tanto superiore a quella esercitata nel caso che R sia o H o un radicale della serie grassa, da ottenere esclusivamente composti del primo tipo: e questo è quanto avviene per l'acido fenilcinnamico ed acidi derivati,

Quando invece l'R del sale e quello dell'anidride sono entrambi radicali della serie grassa esercitanti una quasi identica influenza sulla movibilità dell' idrogeno, entreranno in reazione entrambi i corpi, come si avvera pei composti capronici, butirrici, acetici, ecc. (vedi pag. 5 e 6). Spesso si ha che col mutare della temperatura di riscaldamento variano i rapporti degli acidi, che si ottengono, ma ciò deriva dal fatto generalissimo che nella formazione dei corpi in determinate sintesi vi sono sempre limiti ed *optimum* di temperature.

Secondo l' esperienza del Fittig a 100° non si produrrebbe acido cinnamico.

Il Michael afferma avere avuto mescolanze dei due acidi cinnamico e fenilangelico anche a 100°, ma su queste ed altre contradizioni è inutile discutere, potendo dipendere da cause diversissime.

Non è escluso che in questi doppi scambi, i quali non debbono essere eccessivamente rapidi per essere efficaci, nel caso di reagibilità non notevolmente diversa dei due gruppi $RCH_2$ e $R'CH_2$, lo stato di anidrideiziale di uno di essi possa agevolare la sintesi del suo derivato, per la prevalenza dei componenti la prima parte dell'equazione su quelli della seconda parte o viceversa e per il più adatto stato fisico delle anidridi liquidi rispetto ai sali solidi.

A ciò fa pensare la sintesi del Perkin con gruppi isobutirrici ed acetici.

La rapidità del doppio scambio dovrebbe nuocere alla reazione e nella sintesi del Caro è forse proprio la rapidità della combinazione tra CI e Ag che porta al diacetato di benzilidene.

Si hanno altri casi analoghi, per esempio il differente comportamento con potassa alcoolica del cloruro di benzile, che dà etere etibenzilico e dei cloruri di o. p. nitrobenzili che dànno o. e p. nitrostilbeni.

Il gruppo $NO_2$ sostituito nel $C_6H_5$ così come è stato osservato in questo lavoro. facilita la sintesi dei prodotti non saturi. Dalla differenza tra la velocità di reazione del doppio scambio e di quella per la formazione del prodotto non saturo deve dipendere la diversità dei prodotti finali.

Oltre la reazione di doppio scambio indicata interviene altra con l'aldeide, così da determinare prodotti intermedii ?

A precisare fatti e concetti si sono attuate una serie di esperienze, che vengono esposte.

## PARTE SPERIMENTALE.

### Reazioni tra sali ed anidridi.

I due sali sperimentati sono l'acetato e l'alfatoluato, le due anidridi l'acetica e la fenilacetica.

*Preparazione dell'anidride fenilacetica.*

L'anidride fenilacetica fu preparata applicando il metodo trovato da uno di noi [1], scaldando in soluzione cloroformica l'acido fenilacetico in presenza di $P_2O_5$.

[1] A. R. 1909.

Per evaporazione del solvente e per trattamento del residuo con soluzione diluita di $Na_2CO_3$ calda, con lavaggio di acqua della porzione insolubile e successiva cristallizzazione in benzolo o benzolo ed etere di petrolio, si è ottenuta l'anidride purissima fondente a 72° con un rendimento di circa 80 %.

Quest'anidride fu già preparata da Anschutz [1] da cloruro di fenilacetile e fenilacetato di argento.

*Fenilacetato sodico ed anidride acetica.*

Appena si mescolano questi due corpi, si osserva una elevazione di temperatura, indice di una reazione, che si compie.

Scaldando 100 grammi di fenilacetato con quantità equimolecolare di anidride acetica o nel rapporto di 2 a 1 si è avuto sempre una massa solida più o meno imbevuta di liquido.

Con lavaggi d'etere etilico si giunge ad isolare una sostanza solida e bianca, in massima costituita da acetato sodico.

Infatti cristallizzata dall'acqua, che la libera da residui di fenilacetato e seccata ha dato:

Per gr. 0,2329 gr. 0,1978 di $Na_2SO_4$.

Per gr. 0,1393 gr. 0,1193 di $Na_2SO_4$.

| Na % | I | II | Calcolato per $C_2H_3O_2Na$ |
|---|---|---|---|
| | 27,54 | 27,77 | 28,05 |

La soluzione eterea per spontanea evaporazione lascia depositare una mescolanza di acetato, fenilacetato, anidride acetica e anidride fenilacetica, quest'ultima può dividersi dal miscuglio con ripetuti trattamenti di benzolo.

Quando si era usato un eccesso di anidride acetica, si preferì distillare a pressione ridotta i liquidi separati dalla massa solida, in queste condizioni passa a 100° in buona parte anidride acetica, sotto 200° anidride fenilacetica, mista ad altro corpo, prima liquido, che si deposita, per cristallizzazioni frazionate da benzolo ed etere di petrolio, in cristalli fondenti verso 35°.

Non si è ancora determinata la natura del corpo, perchè non sufficientemente puro. Una combustione direttiva ha dato 87 di C e 7 di H.

[1] B. 20, 1391.

La reazione tra anidride acetica e fenilacetato sodico con eccesso di anidride si compie anche in presenza di solventi, infatti in cloroformio nella porzione insolubile si trovò acetato e nella solubile anidride fenilacetica.

La valutazione della quantità di fenilacetato sodico trasformatosi dal peso delle sostanze isolate sarebbe stata imprecisa, giacchè difficile cosa era la separazione dei costituenti il miscuglio, si preferì perciò determinare il contenuto in sodio della massa solida, operando nel seguente modo.

Si scaldarono gr. 5,3 di fenilacetato sodico ben secco con gr. 1,7 di anidride acetica, cioè nel rapporto molecolare di 2:1, a 130° per due ore. Si riprese la massa con benzolo ripetutamente per eliminare l'anidride fenilacetica e l'acetica ed evaporato il benzolo si constatò che solo tracce di sostanza inorganica accompagnavano la sostanza organica del residuo.

La parte indisciolta venne analizzata con questi risultati:

Da gr. 0,2668 di sostanza secca gr. 0,1898 di $Na_2SO_4$

Na °/₀ 23,05.

Se ora indichiamo con X la quantità di acetato contenuta nel miscuglio e con $x$ la quantità di sodio che l'acetato stesso contiene, avremo:

(I) $$x=\frac{28}{100}X;$$

se poi, parimenti indichiamo con $y$ la quantità di sodio contenuta nella quantità Y di fenilacetato esistente nel miscuglio, avremo ancora:

(II) $$y=\frac{14,55}{100}Y.$$

D'altra parte l'analisi ci dice che il miscuglio contiene il 23,05 °/₀ di sodio, cioè colle notazioni usate:

$$x+y=\frac{23,05}{100}(X+Y),$$

ovvero:

$$28X+14,55Y=23,05(X+Y)$$

$$4,95X=8,50Y,$$

(III) $$\frac{X}{Y}=\frac{8,50}{4,95}=1,71.$$

Per la soluzione completa del problema occorrerebbe avere una altra relazione tra almeno due delle quattro incognite, come ad esempio:

$$X+Y=m \quad \text{(conoscenza del peso del miscuglio)};$$

ma poichè alcune difficoltà di carattere tecnico impediscono questa valutazione, occorrerà cercare altrove la quarta equazione. Dal tipo di reazione possiamo dedurre che il rapporto tra il peso di fenilacetato scomparso e quello dell'acetato formatosi deve essere eguale al rapporto $\frac{158}{82}=1,92$ dei pesi molecolari rispettivi.

Epperò essendo nel nostro caso la quantità iniziale di fenilacetato eguale a 5,3 grammi; avremo:

$$\frac{5,3-Y}{X}=1,92\,,$$

(IV) $$Y=5,3-1,92X\,.$$

E sostituendo nella (III):

$$X=1,71\times5,3-1,71\times1,92X\,,$$

$$X=\frac{9,063}{4,273}=2,12 \text{ gr.};$$

valore che, sostituito in (IV), ci dà:

$$Y=5,3-1,92\times2,12=1,25 \text{ gr.} \ (^1).$$

(1) **Per questo o simili casi può risolversi il problema anche in altro modo:**

**Sia** $a=Na\ \%\ CH_3CO_2Na=28$; $b=Na\ \%\ C_6H_5CH_2CO_2Na=14.55$; $c=Na\ \%$ **miscuglio** $=23,05$

**Z=Na dell'acetato nel miscuglio** $\quad X=CH_3CO_2Na\ \%$ **del miscuglio**

$$Z:(c-b)::a:(a-b) \quad ; \quad Z=\frac{(c-b).a}{a-b} \quad ; \quad X=\frac{(c-b).a.100}{(a-b).a}=\frac{c-b}{a-b}\times100$$

**oppure**

$$\frac{X}{100}.a+\frac{100-X}{100}.b=c \quad ; \quad X=100\frac{c-b}{a-b}$$

**donde nel miscuglio esaminato si trovano:**

$$CH_3CO_2Na\ 63,2\ \% \quad ; \quad C_6H_5CH_2CO_2Na\ 36,8\ \%$$

**E per dedurre dalla quantità di fenilacetato posta in reazione e dal rapporto centesimale del miscuglio il peso del fenilacetato presente nel miscuglio dopo la reazione, si pone:**

Determinate così le masse attive dei componenti rispetto le quantità dei corpi messi a reagire, si ricava che per la temperatura assoluta di 403° e a pressione normale le masse esistenti dopo la reazione sono:

gr. 1,2 di fenilacetato gr. 0,4 di anidride acetica
gr. 2,1 di acetato gr. 3,3 di anidride fenilacetica

che caratterizzano l'equilibrio chimico della equazione riversibile:

$Y = C_6H_5CH_2CO_2Na$ presente nel miscuglio dopo la reazione;
m=rapporto tra le percentuali di acetato e fenilacetato del miscuglio: nel caso in esame $= \frac{63,2}{36,8}$;
$X = CH_3CO_2Na$ presente nel miscuglio dopo la reazione;
$X' = C_6H_5CH_2CO_2Na$ scomparso nella reazione;
n=rapporto tra i pesi molecolari $\frac{\text{fen.}}{\text{acet.}} = \frac{158}{82}$;
A=quantità di fenilacetato messa a reagire;

si avrà: che il rapporto tra le quantità di corpi esistenti nel miscuglio è pari al rapporto tra le quantitá centesimali dei medesimi prodotti, cioè: $m = \frac{X}{Y}$; $X = m.Y$; ma il rapporto tra i pesi molecolari di fenilacetato e acetato è pari al rapporto tra il fenilacetato scomparso e l'acetato che ne è derivato cioè;

$$n = \frac{X'}{Y.m} \quad , \quad X' = m.Y.n.$$

Ma X' è anche eguale alla quantità di fenilacetato messa a reagire meno la quantità esistente dopo la reazione cioè:

$$X' = A - Y$$

cioè:

$$A - Y = m.n \cdot Y \quad , \quad A = (m.n + 1).Y$$

cioè:

$$Y = \frac{A}{m.n + 1}.$$

E, nel caso precedente:

$$Y = \frac{5,3}{\frac{63.2}{36,8} \cdot \frac{158}{82} + 1} = 1.2$$

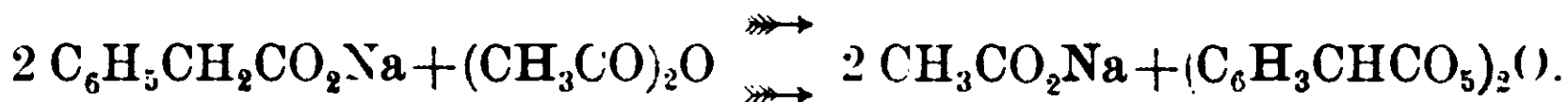
da cui si deduce la quantità dell'acetato pari a 2,1.

Oppure indicando con

158 p. m. di $C_6H_5CH_2CO_2Na$ : 82 p. m. $CH_3CO_2Na$

X=quantità corrispondente teoricamente alla quantità di fenilacetato (5,3) messa a reagire

36,8 % di $C_6H_5CH_2CO_2Na$ del miscuglio
63.2 » » $CH_3CO_2Na$ » »

$$2\,C_6H_5CH_2CO_2Na + (CH_3CO)_2O \rightleftarrows 2\,CH_3CO_2Na + (C_6H_3CHCO_5)_2O.$$

Avendo ripetuto il saggio tra fenilacetato ed anidride acetica nei medesimi rapporti, scaldando una volta a 100° ed un'altra volta a 150°, si è avuto dopo i soliti trattamenti la prima volta una massa indisciolta in benzolo con una percentuale in sodio di 22,8 e la seconda con una percentuale di 23,6.

Questi risultati mostrano, che in certi limiti di temperatura, l'equilibrio si mantiene abbastanza stabile aumentandosi lievemente la proporzione di acetato coll'aumentarsi della temperatura.

*Anidride fenilacetica e acetato sodico*

L'esperienza inversa alla precedente fu attuata ponendo a reagire anidride fenilacetica gr. 1 e acetato gr. 0,7 a 130° per due ore.

La massa lavata con benzolo e analizzata, come sopra è detto, ha dato:

Per gr. 0,1284 di sost. secca gr. 0,0901 di $Na_2SO_4$

Na °/₀ 22,74

Anche qui la percentuale in Na mostra che le quantità di acetato e fenilacetato presenti son quasi uguali a quelle riscontrate nella reazione tra fenilacetato ed anidride acetiea, cioè i rapporti nella reazione si mantengono indipendentemente dallo stato di sali od anidridi nel quale si pongono a reagire i corpi.

X"$=CH_3CO_2Na$ corrispondente a 36,8 di fenilacetato.
X'"=acetato presente nel miscuglio.
Si hanno le proporzioni seguenti:

158:82:: 5,3:X X= 2,8
158:82::36,8:X" X"=19,1
63,2+19,1=82,8

Se dunque il fenilacetato esistente nel miscuglio fosse trasformato in acetato si avrebbe un peso di 82,3 invece di 100 di miscuglio e visto, che il rapporto tra questa quantità di acetato rispetto alla percentuale di acetato esistente è pari al rapporto tra la quantità di acetato corrispondente al fenilacetato messo a reagire e quella che effettivamente trovasi nel miscuglio, si avrà:

$$82{,}3:63{,}2::2{,}8:X''' \quad , \quad X'''=\frac{2.8.63.2}{82.3}=2{,}1$$

2,1 di acetato e quindi 1,2 di fenilacetato.

Con una serie sistematica di esperienze e, tenendo conto della superficie di separazione tra le sostanze reagenti, come della velocità di diffusione del composto che si forma, sarebbe possibile determinare la velocità della reazione diretta e di quella inversa per l'equazione riversibile innanzi riportata e dedurne le costanti dell'equilibrio chimico alle diverse temperature.

Trovandosi contemporaneamente gruppi anidrici e gruppi salificati vediamo qual'è il comportamento di questi singoli tipi di composti colle aldeidi.

## Reazioni tra anidridi ed aldeidi

Era importante stabilire quali reazioni avvenissero tra le anidridi e le aldeidi, senza intervento di altri corpi.

Le anidridi scelte furono l'acetica e la fenilacetica; le aldeidi le tre nitrobenzaldeidi e la benzoica.

Bisognava determinare se, malgrado l'assenza di sali, la formazione dei prodotti non saturi avesse luogo e se si avessero prodotti di addizione.

Dalle ricerche compiute da uno di noi ([1]) sulla formazione dei prodotti di addizione tra anidride acetica e aldeidi in risultato che per ottenersi occorrono speciali condizioni.

Se le aldeidi, almeno quelle sperimentate (benzoica, nitrobenzoiche), si scaldano per qualunque tempo a bassa o a elevata temperatura con l'anidride acetica, restano rispettivamente immodificate, o si combinano difficilmente (ossibenzoiche). L'intervento di corpi atti a dare con l'anidride acetica soluzioni colloidali ($P_2O_3$, $SO_3$, $PCl_3$, $ZnCl_2$, $Fe_2O_3$) determina la reazione nel senso che si formano i diacetati di benzilidene o loro derivati. L'acetato sodico, l'alfatoluato sodico possono, quando danno soluzioni colloidali, comportarsi in modo simile.

Era stata già rilevata dal Hübner, dal Geuther, dal Perkin ([2]) la difficoltà di preparare il diacetato di benzilidene da aldeide benzoica e anidride acetica.

Pel medesimo prodotto il Nef ([3]) ricorse all'addizione dell'acido

([1]) Ann. Ch. It. 1215.
([2]) J. 415, 1867; A. 106. 251.
([3]) A. 298, 277.

acetico alla mescolanza di anidride e aldeide riuscendone ad avere un rendimento di 25 %. La spiegazione che dà il Nef, che sarà ricordata in seguito, sull'influenza esercitata dall'acido acetico, non regge dopo quanto si è trovato, le cause devono ricercarsi in un ordine di reazioni assai più generali: quelle determinate dai corpi colloidali.

La presenza di acido acetico glaciale non ha per nulla favorito la sintesi degli acetati di nitrobenzilideni, nè è risultato che l'acido acetico in anidride acetica desse soluzioni colloidali.

Per l'anidride acetica scaldata senza intervento di altro corpo con le tre nitrobenzaldeidi: orto, meta e para si ha in massima parte aldeide immodificata, con tracce di acidi non saturi per l'orto ed il meta, pel para il rendimento di acido paranitrocinnamico raggiunge il 4 % della teoria.

Sostituendo all' anidride acetica ordinaria quella precedentemente trattata con $P_2O_5$ e filtrata, anche raggiungendo 140°, le tre aldeidi si combinano con l'anidride dando i diacetati: solo pel para si hanno tracce di acido paranitrocinnamico corrispondenti al 0,7 % del rendimento teorico.

Lo stesso avviene con l'aldeide benzoica, con anidride acetica ordinaria si riottiene l'aldeide incombinata, con l'anidride acetica colloidale per $P_2O_5$ si ha il diacetato di benzilidene fondente a 46°; in nessun caso acido cinnamico, solo come è naturale si ritrova dell'acido benzoico nella soluzione sodica del prodotto della reazione.

L'aldeide bollita per 3 ore con parti eguali di anidride ed $^1/_2$ di acido acetico dette un rendimento scarsissimo del 5 % della teoria; forse, per ragioni che non si possono determinare, nelle esperienze del Nef si avevano soluzioni colloidali, che in queste esperienze non si ebbero.

*Aldeidi nitrobenzoiche e anidride fenilacetica.*

Come per l'anidride acetica, si sperimentò per l'anidride fenilacetica. Si scaldò per 4 ore gr. 2,2 di anidride fenilacetica con ciascuna delle nitrobenzaldeidi nel rapporto: 1 di anidride a 2 di aldeide, a 140° l'orto aldeide che facilmente si altera, a 150-160° le altre due.

Si ebbe sempre formazione di acidi nitrofenilcinnamico con un rendimento di circa 2 % per l'orto, 18 % pel meta e 26 % pel para.

Nelle porzioni insolubili in soda si rinvenne aldeide immodificata, anidride fenilacetica e prodotti secondari resinosi non facilmente definibili.

Si ebbe sempre formazione di acido nitrofenilcinnamici con un rendimento di circa 2 °/₀ per l'orto, 18 °/₀ pel meta e 26 °/₀ pel para.

Nelle porzioni insolubili in soda si rinvenne aldeide immodificata. anidride fenilacetica e prodotti secondarii resinosi non facilmente definibili.

Non si giunse ad isolare alcun prodotto paragonabile al diacetato di benzilidine neppure mescolando e facendo bollire le soluzioni cloroformiche dei due corpi precedentemente trattate con $P_2O_5$. Le soluzioni non erano colloidali.

*Aldeide benzoica e anidride fenilacetica.*

Questi due corpi scaldati a 160° in rapporto di 1 di anidride per 2 di aldeide dettero una piccola quantità di acido fenilacionamimico, non si giunse ad isolare prodotto di addizione, nè quest'ultimo si ebbe facendo reagire quantità equimolecolari, nè facendoli reagire in soluzione cloroformica precedentemente trattata con $P_2O_5$.

Per l'anidride fenilacetica ed altre anidridi sono in corso esperienze per stabilire in qnali condizioni si può determinare la formazione del prodotto di addizione dello stesso tipo del diacetato di benzilidine, cercando di ottenere soluzioni colloidali.

**Reazioni tra sali sodici e aldeidi.**

Per i sali sodici si incorre nell'inconveniente di non averli che allo stato solido, anche perciò nel caso dell'aldeide paranitrobenzoica, che reagisce abbastanza bene con l'anidride fenilacetica, si hanno solo tracce di acido f. p. n. cinnammico con il fenilacetato sodico, certo per lo stato fisico della mescolanza dei due corpi.

Da questo primo gruppo di ricerche risulta, che l'anidride acetica dà prodotti di addizione in condizioni speciali con le aldeidi benzoiche e nitrobenzoiche, mentre non le dà l'anidride fenilacetica; in cambio questa, per quanto con rendimenti alle volte assai scarsi, dà acidi non saturi se scaldata con le sole aldeidi. I sali da soli non reagiscono colle aldeidi per il loro stato fisico.

*
* *

Per stabilire fino a qual punto l'intervento di altri corpi agevoli la sintesi degli acidi non saturi si sono parallelamente attuate una serie d'espesienze scaldando nelle stesse condizioni di temperatura (140° per l'orto, 150° per le altre aldeidi) e di tempo (3 ore) le medesime quantità di anidride fenilacetica (gr. 25) o le corrispondenti di alfatoluato (g. 3) con quantità equimolecolari rispetto l'alfatoluato, di aldeidi, di aceteto sodico e con anidride acetica 2 cc. eliminando or l'uno or l'altro composto.

Nelle porzioni insolubili in soluzione di $Na_2CO_3$ si isolarono aldeidi immodificate, anidridi e prodotti secondarli non ben determinabili perchè in piccole quantità.

Nelle solubili mescolanze di acidi fenilacetici e di ac. del gruppo cinnamico, questi ultimi opportunamente isolati con cristallizzazione da acqua e da alcool si ebbero con questi rendimenti riferiti nella tabella.

È bene aggiungere che essi hanno un' importanza come valori relativi, come termini di paragone, non come valori assoluti, giacchè mutando le condizioni p. e. di tempo, di temperatura, i rendimenti potranno essere diversi.

Orto n. benzald, ; meta n. benzald. ; para n. benzald.; benzald. con:

I

Anidride fenilacetica

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 % ac. f.o.n.c | 18 % ac. f.m.n.c. | 26 % ac. f.p.n.c. | picc. quant. ac. fenilc. |

II.

Anidride fenilacetica e acetato

| | | | |
|---|---|---|---|
| 7 % | 35 % | 48 % | picc. quant. |

III.

Anidride fenilacetica e alfatoluato

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 % | 10 % | 37 % | picc. quant. |

IV.

Anidride fenilacetica e acetica

| | | | |
|---|---|---|---|
| 9 % | 28 % | 52 % | picc. quant. |

V.

Anidride fenilacetica, acetato sodico e anidride acetica

| 50 % | 74 % | 96 % | 62 % |
|---|---|---|---|

VI.

Fenilacetato sodico e anidride acetica

| 50 % | 65 % | 83 % | 58 % |
|---|---|---|---|

Si attuarono inoltre altre esperienze sussidiarie.

VII. Si scaldò dell'acido alfatoluico gr. 2,6 aldeide p. n. benzoica gr. 3, gr. 1,6 di acetato nelle medesime condizioni precedenti Si ebbe un rendimento di acido f.p.n. cinnamico del 10 %.

VIII. Si scaldò alfatoluato gr. 3, p.n. benzaldeide gr. 3 acido acetico glaciale 5 cc. Si ebbe un rendimento di ac. f. p. n. cinnamico del 15 %.

IX. Si scaldò alfatoluato gr. 3, p. n. benzaldeide gr. 3, acido acetico glaciale 5 cc., anidride acetica 2 cc. Si ebbe un rendimento di ac. f. p. n. cinnamico del 76 %.

X. Si scaldò alfatoluato gr. 3, p. n. benzaldeide gr. 3, anidride acetica gr. 1 cioè proprio in rapporto di 2 di alfatoluato per 1 di anidride. Il rendimento di acido f. p. n. cinnamico fu di 40 %.

XI. Furono messi a reagire a 150° contemporaneamente una mescolanza equimolecolare: 1° di acetato sodico, p. n. benzaldeide con anidride acetica non precedentemente trattata con $P_2O_5$; 2° di acetato sodico, p. n. benzaldeide con una soluzione colloidale di $P_2O_5$ in anidride acetica; 3° della p. n. benzaldeide con questa medesima soluzione colloidale acetica e dopo una mezz'ora di riscaldamento, avendo prima constatato in un piccolo saggio che il diacetato di benzilidene si era formato, si aggiunse a quest'ultima mescolanza l'acetato sodico nelle medesime proporzioni del saggio precedente; 4° del diacetato di paranitrobenzilidene, precedentemente preparato, con anidride acetica ed acetato; le quantità dei corpi presi furono sempre in rapporto di gr. 1,5 di aldeide, lo scaldamento di tre ore a ricadere, l'anidride acetica in eccesso.

Si ebbero questi rendimenti in acido p. nitrocinnamico:

| Saggi | 1° | 2° | 2° | 4° |
|---|---|---|---|---|
| acidi | 70 % | 42 % | 26 % | 15 % |

Le parti insolubili sono, come è naturale, in quantità crescenti dal 1° al 4° saggio, ma mentre nel 3° e 4° sono quasi esclusivamente costituite da diacetato di benzilidene, nel 1° e 2° sono una mescolanza dello stesso con anidride dell'acido ed altri prodotti secondarli non facilmente determinabili.

Risulta quindi evidente che l'acido si ottiene in tanto minore quantità, per quanto migliori siano le condizioni per la formazione del diacetato di benzilidene, e se si aggiunga quest'ultimo già preparato, il rendimento è assai scarso; inoltre si è potuto constatare con altri saggi che, per quanto più ricche sono le soluzioni colloidali di $P_2O_5$ in anidride acetica cioè per quanto più rapida la formazione del diacetato, tanto minore è il rendimento dell'acido e tanto superiore quello del prodotto insolubile.

| 1° | 2° | 3° | 4° |
|---|---|---|---|
| 85 % | 80 % | 37 % | 30 % |

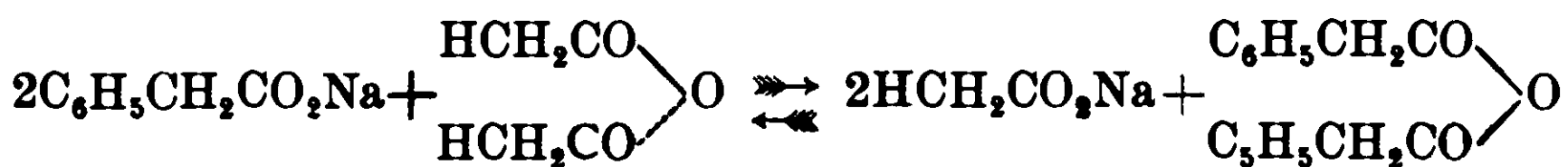
Le porzioni insolubili sono assai scarse nei primi due casi e sono costituite da mescolanze non ben determinate con piccolissime quantità di diacetati di paranitrobenzilidene; nel 3° e 4° sono notevoli così da raggiungere il 50 % nel 3° e più del 60 % nel 4° e risultano essere quasi esclusivamente diacetato di benzilidene.

Anche per l'alfatoluato quindi si ha un comportamento simile a quello osservato per l'acetato; ma perchè con facilità assai maggiore dà acidi non saturi, i rendimenti sono sempre superiori ed in 1° e 2° sono quasi eguali tra loro.

## CONCLUSIONI

Da tutte l'esperienze compiute risultano chiaramente i comportamenti dei diversi tipi di corpi che caratterizzano la sintesi del Perkin.

Tra l'acetato sodico c l'anidride fenilacetica e viceversa si stabilisce una reazione riversibile indicata dalla seguente equazione:

$$2C_6H_5CH_2CO_2Na + \begin{matrix} HCH_2CO \\ HCH_2CO \end{matrix}\!\!>\!O \rightleftarrows 2HCH_2CO_2Na + \begin{matrix} C_6H_5CH_2CO \\ C_5H_5CH_2CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

Questa reazione deve anche stabilirsi se i radicali dell'anidride e del sale siano i medesimi.

Il valore della costante di equilibrio varierà col variare dei composti e per i medesimi composti col variare della temperatura e delle condizioni fisiche (stato liquido. soluzione, ecc.).

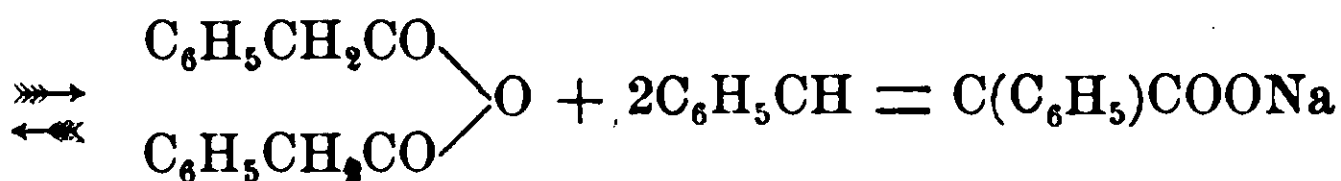
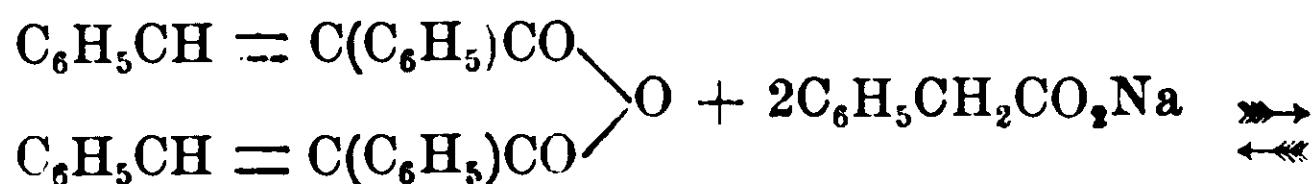
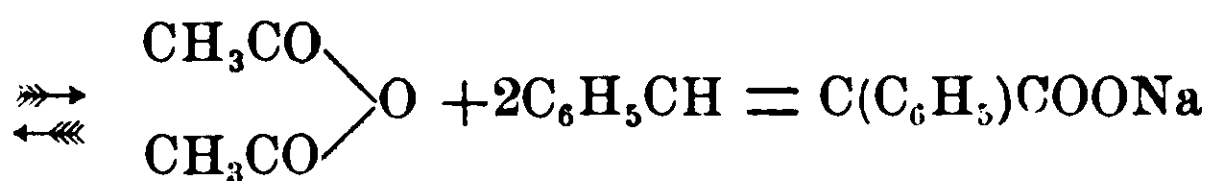
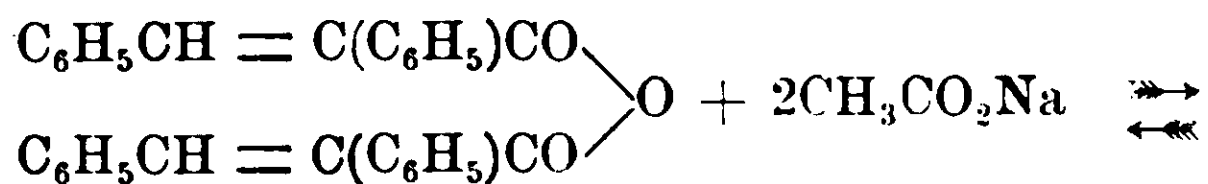
Ciascun gruppo si troverà per lo stato di speciale scissione molecolare dei composti nelle più opportune condizioni per dare con altri corpi le reazioni proprie alla sua affinità: se quelle avvengono e nuovi prodotti si formano, subentreranno assai probabilmente altri equilibri tra questi prodotti ed i corpi già esistenti.

P. es. formandosi anidride fenilcinnamica si potrebbe avere un nuovo equilibrio:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH = C(C_6H_5)CO \\ C_6H_5CH = C(C_6H_5)CO \end{matrix}\Big\rangle O + 2CH_3CO_2Na \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\Big\rangle O + 2C_6H_5CH = C(C_6H_5)COONa$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CH = C(C_6H_5)CO \\ C_6H_5CH = C(C_6H_5)CO \end{matrix}\Big\rangle O + 2C_6H_5CH_2CO_2Na \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_5CH_2CO \\ C_6H_5CH_2CO \end{matrix}\Big\rangle O + 2C_6H_5CH = C(C_6H_5)COONa$$

ed altre simili reazioni.

Questi equilibri dovranno essere studiati per stabilirne l' influenza.

Se contemporaneamente vi sono composti con gruppi atti a dare una medesima reazione reagiranno quelli che per l'influenza di altri gruppi vicinali mostrano maggiore affinità per l'elemento o il gruppo che con esso deve reagire. Devono perciò queste speciali condizioni di equilibrio e di scissione molecolare potere determinare l'unione tra l'H, dei gruppi CH, e l'O dell'aldeide là ove tale reagibilità è nulla nelle condizioni ordinarie e facilitarla là ove essa nelle condizioni ordinarie non è notevole.

Questo mostrano l'esperienze compiute.

L'anidride acetica da sola non reagisce con le aldeidi salvo pochissimo con la p. n. benzaldeide, con formazione di acido paranitrocinnamico, l'aggiunta di acetato determina la reazione.

L'anidrite fenilacetica è invece assai più atta a reagire, cosicchè anche da sola con l'aldeide dà gli acidi non saturi, ma i rendimenti percentuali crescono se si aggiunge acetato, come anche, per quanto meno, se si aggiunge alfatoluato sodico.

Solo perchè il rendimento sia migliore diventando per la p. benzaldeide quasi teorico occorre aggiungere anidride acetica, cioè un corpo con proprietà disidradanti, atto a sciogliere i sali, le anidridi, le aldeidi e che deve quindi rendere possibili quelle intime unioni, che diversamente non possono òttenersi anche, come ora diremo, per le soluzioni colloidali che può determinare.

Queste condizioni ideali sono realizzate quando si pone a reagire l'alfatoluato sodieo o sali omologhi con aldeide ed anidride acetica in eccesso.

E che l'eccesso occorra lo dimostra l'esperienza con anidride acetica nel rapporto di 1 a 2 di alfatoluato: il rendimento in acido f. p. n. cinnamico è stato solo di 40 % e spiega anche perchè si ebbero risultati un po' migliori facendo reagire anidride fenilacetica con acetato, aldeide ed anidride acetica, che non facendo reagire fenilacetato, aldeide ed anidride acetica nello stesso rapporto, perchè una parte di quest'ultima nel secondo tipo di reazione passò ad acetato.

Che uno dei corpi il quale piglia parte al doppio scambio sia un'anidride è utile non indispensabile; che la formazione degli acidi non saturi si abbia anche sostituendo all'anidride un'acido, lo mostrano l'esperienza dello Stuart (v. p. 7) la sintesi dell'acido f. p. n. cinnamico con acido alfatoluico (VII) e quella con acido acetico (VIII); lo scarso rendimento in quest'ultimo caso, malgrado l'acido acetico tenga in soluzione i corpi, fa pensare o alla influenza della temperatura (IX mescolanza: anidride acetica e acido acetico) o alla possibilità che la proprietà dell'anidride acetica di dare soluzioni colloidali anche con acetati, fenilacetati [1] contribuisca alla sua azione acceleratrice nella sintesi tra i gruppi derivanti dai doppi scambi e le aldeidi. Che la presenza di un gruppo anidridico giovi è naturale trattandosi di una reazione fondata essenzialmente su eliminazione di acqua.

[1] Bakunin, Annal. Ch. It.

Ma sia partendo dal sale omologo con anidride acetica, sia dall'anidride omologa con acetato sodico e anidride acetica la reazione va egualmente bene, purchè si usi sempre un eccesso di anidride, che potrà calcolarsi in quantità corrispondente a mezza molecola pel sale omologo più una molecola ad una molecola e mezzo di eccesso, cosicchè per 150 di alfatoluato ad esempio bastano 200 di anidride acetica.

Resta a chiedersi se la presenza dell'anidride giovi alla reazione pei prodotti intermedii, che potrebbe formare e quali prodotti intermedii debbano ammettersi.

Secondo il Fittig sarebbe il sale che con l'aldeide determinerebbe prima la formazione di un ossiacido, come p. e. il fenillattico $C_6H_5CH(OH)CH_2CO_2H$, a sua volta trasformabile in acido cinnamico, da aldeide benzoica acetato sodico e anidride acetica (1); l'acido fenilossipivalinico $C^9H_5CH(CH_3)_2COOH$ da aldeide benzoica ed isobutirrato sodico con anidride isobutirrica.

Pel Perkin (2), come si è detto, è il diacetato di benzilidine $C_6H_5CH(OOCCH_3)_2$ il primo prodotto di condensazione, che si trasformerebbe poi successivamente nell'ossiacido e nell'acido non saturo.

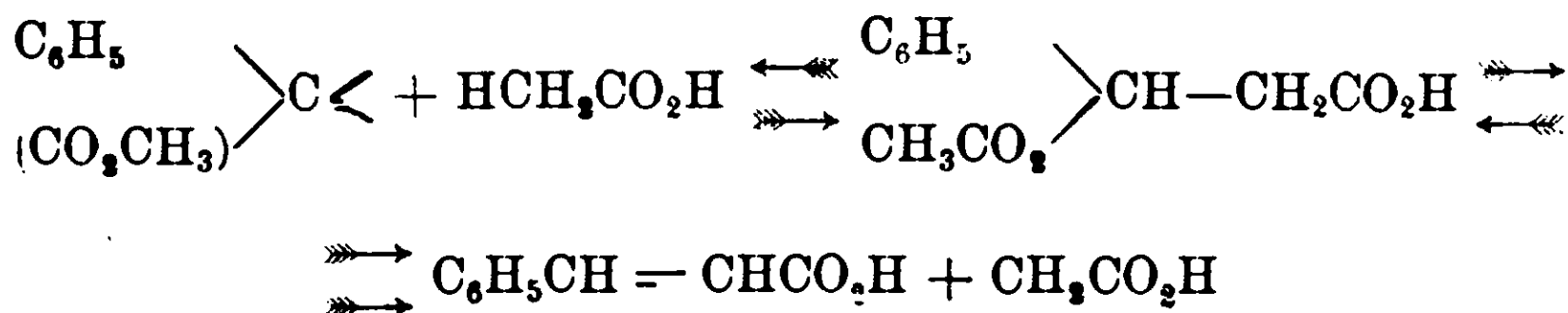
Il Rebuffat (3) crede nella sintesi dell'acido fenilcinnamenilacrilico, che il prodotto finale della reazione sia dovuto alla azione del sale sodico sul diacetato di cinnamilidene, formantesi in un primo tempo da aldeide cinnamica ed anidride acetica in presenza di fenilacetato.

Il Nef, che lungamente si occupa di una serie di sintesi (4) a proposito della sintesi del Perkin sostiene che l'aldeide darebbe prima con acido acetico $C_6H_5HC\langle{}^{OH}_{OCOCH_3}$ si trasformerebbe poi in $C_6H_5HC\,O$, che a sua volta si addizionerebbe ad anidride acetica per dare il diacetato di benzilidine, questo per essere dissociabile darebbe luogo ad una reazione di equilibrio tra aldeide anidride e diacetato.

(1) A. 227, 58.
(2) Soc. Trans., 1877, 125 e 1886, 317.
(3) G. 1890, 158.
(4) A. 298. 202.

Per azione dell'acetato sodico il diacetato di benzilidine si dissocierebbe in fenilacetossimetilene $C_6H_5C\,(O_2CCH_3)$ radicale che reagirebbe così:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\(CO_2CH_3)\end{matrix}\!\!>C< + HCH_2CO_2H \rightleftarrows \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3CO_2\end{matrix}\!\!>CH-CH_2CO_2H \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows C_6H_5CH = CHCO_2H + CH_3CO_2H$$

Questo radicale, secondo il Nef, e non l'aldeide nascente avrebbe un potere sufficientemente dissociante sull'anidride e l'acido acetico.

Il Nef per spiegare la necessità di questo radicale accenna ad esperienze dalle quali risulta che, in assenza di acetato o sostituendo l'acido acetico all'anidride acetica, la reazione del Perkin non avviene.

Ora come ha già osservato il Michael [1] questo comportamento può spiegarsi con considerazioni perfettamente estranee al supposto radicale e tutto il complicato meccanismo, al quale ricorre il Nef per ammettere la formazione di acido acetico nella reazione del Perkin, come elemento indispensabile alla formazione del diacetato di benzilidene' è perfettamente inutile, giacchè una spiegazione ben più semplice può dedursi dalle diverse condizioni nelle quali la sintesi del Perkin si avvera.

Dalle recenti ricerche di uno di noi. già ricordate, risulta che i prodotti di addizione tra aldeide e anidride sono determinate dàlia presenza di cerpi differenti in soluzioni colloidali.

Il Nef peraltro riconosce che nella sintesi dello Stuart dell'acido fenilcrotonico con acido acetico. propionato e aldeide la reazione avviene secondo una condensazione aldolica.

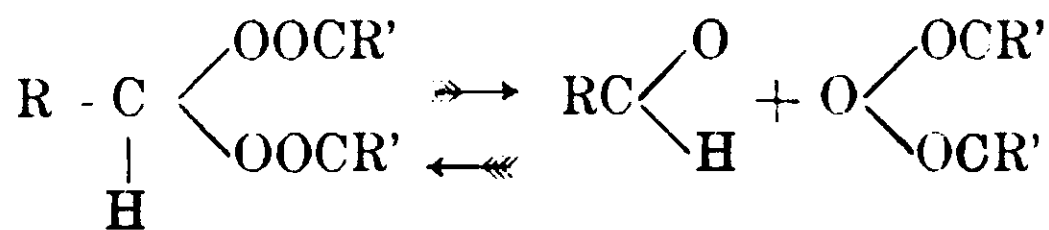
Ora. a parte l'opportunità di creare questo o quel radicale ipotetico, l'idea dell'intervento dei corpi allo stato nascente è giusta, ma applicata in un senso più largo.

Nella reazione tra anidridi e sali potremmo benissimo dare il nome di corpi allo stato nascente ai singoli termini rappresentati dall'equazione riversibile indicata.

Se ora l'aldeide è atta a dare con l'anidride un composto facilmente dissociabile alla temperatura alla quale si compie la sintesi

(1) B. 34, 924.

dell'acido non saturo, tale prodotto non può che facilitare la reazione, perchè avremo una nuova equazione probabilmente riversibile.

$$R-\underset{\underset{H}{|}}{C}\left\langle\begin{matrix}OOCR'\\OOCR'\end{matrix}\right. \rightleftarrows RC\left\langle\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right. + O\left\langle\begin{matrix}OCR'\\OCR'\end{matrix}\right.$$

del tipo di quella ricordata per l'anidride ed il sale e questo è forse il caso citato dal Nef (¹) della sintesi dell'acido cinnamico da benzilidene diacetato, acido acetico ed acetato sodico e quello del cinnamenilacrilico (²).

Prodotti sul tipo del diacetato di benzilidene coll'anidride fenilacetica non furono constatati, perciò o non si formano, o sono notevolmente labili, in tal caso rientreremmo nelle condizioni già accennate.

Con l'anidride acetica i composti ottenuti con le nitrobenzaleidi sono abbastanza stabili e dalle esperienze è dimostrato che il diacetato di p. n. benzilidene non giova alla sintesi.

Ma potrebbe benissimo avverarsi che, quando i varii corpi sono mescolati tutti assieme, possano i diacetati nell'atto della loro formazione trovarsi in nno stato diverso di quello che hanno a reazione compiuta, cioè piu labile e trovarsi quindi nelle condizioni opportune alle scissioni ricordate. Questo spiegherebbe i diversi rendimenti dei saggi riferiti a n. XI e XII. A meno che in presenza dei gruppi provenienti dai doppi scambi tra anidridi e sali, quando questi reagiscono con relativa facilità con l'aldeide la soluzione colloidale non eserciti la sua azione acceleratrice nel senso richiesto dalla formazione degli acidi non saturi, senza dar luogo a prodotti di addizione: ciò spiegherebbe il rendimento nell'Esp. n. 1 e 2. Nelle condizioni ordinarie di sintesi, in tal caso, i sali sodici sarebbero quelli che coll'anidride acetica darebbero soluzioni colloidali, come si è detto a pag. 14.

Per questa tendenza a formare soluzioni colloidali, per la temperatura alla quale bolle, per la sua capacità di sciogliere i prodotti della reazione, per essere un composto avido d'acqua l'anidride acetica ha tutti i caratteri per facilitare una reazione del tipo di quella

(¹) L c., 310.
(²) Rebuffat, 1. c.

di Perkin, anche indipendentemente dai prodotti intermedii che essa possa dare con l'aldeide.

Gli ossiacidi ai quali accenna il Fittig, interverranno anch'essi a facilitare la reazione, se subiscono delle opportune scissioni alla temperatura della sintesi.

In generale bisogna sempre tener presente, che spesso i corpi sono atti a reagire in sensi diversi: prevale la reazione per la quale le affinità che entrano in giuoco sono più attive.

Le reazioni principali possono essere perciò accompagnate da una serie di altre secondarie, le quali anche in medesimi tipi di corpi possono avere influenze diverse.

La reazione, che va sotto il nome di reazione del Perkin, deve essere ascritta nel numero di tutte quelle organiche ed inorganiche nelle quali reazioni secondarie rendono più facile la principale. Ed in questa non i prodotti di addizione e sostituzione che possono aversi, ma le scissioni e le semplificazioni dei complessi molecolari, che essi determinano nell'atto del formarsi, sono quelle che influiscono sulla reazione principale.

Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico — Napoli.

---

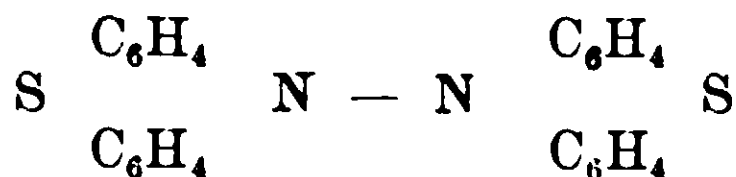
## Ossidazioni della tiodifenilamina.

Nota di L. PESCI

(Giunta il 22 novembre 1915).

Forster (1) ossidando l'idrazobenzolo con mercurio-acetamide, ne ottenne l'azobenzolo:

Tentai utilmente una consimile ossidazione sulla tiodifenilamina e ne ottenni la ortoditiotetrafenilidrazina:

$$S\begin{matrix} C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \end{matrix} N - N \begin{matrix} C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \end{matrix} S$$

sostanza non ancora conosciuta.

Feci lungamente bollire in apparecchio a ricadere tiodifenilamina, mercurioacetamide ed alcool, impiegando le sostanze reagenti

(1) Journ. Chem. Soc. 73. 793.

nel rapporto di circa due grammi-molecole del primo composto per una del secondo. L' ebollizione fu protratta per parecchie ore.

Insieme al mercurio metallico si separò una materia di colore grigio azzurrognolo. Si decantò l'alcool, si riprese la massa con acqua e si ottenne una materia peciosa che fu sciolta in cloroformio. Lo sciolto cloroformico fu addizionato frazionatamente di etere solforico. Si separò dapprima una materia grumosa che si tolse per filtrazione; si ebbe poi un precipitato polveroso, leggero, alquanto colorato di azzurro, che si lavò con etere.

Si purificò ancora il prodotto sospendendolo in acetone e trattandolo con poche goccie di solfuro d'ammonio, a leggero calore. Così facendo la sostanza colorante che accompagnava il nuovo prodotto restò per la massima parte disciolta trasformandosi verosimilmente in una leucobase. Si filtrò per raccogliere il prodotto, che poi si lavò accuratamente con acetone.

La nuova sostanza è in forma di polvere biancastra, amorfa, insolubile nei solventi ordinarli, fatta eccezione per il benzolo ed il cloroformio.

Per azione del calore si scompone senza fondere.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0.1942 di sostanza fornirono gr. 0,5208 di $CO_2$ e gr. 0,0821 di $H_2O$.

II. gr. 0,2010 di sostanza fornirono gr. 0,5402 di $CO_2$ è gr. 0,0852 di $H_2O$.

III. gr. 0,1526 di sostanza fornirono cc. 8,6 di azoto B 767 t° 11°.

IV. gr. 0,1688 di sostanza fornirono gr. 0,1904 di $SBaO_4$.

Cioè per cento

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C | 73,14 | 73,27 | —— | —— |
| H | 4,70 | 4,70 | —— | —— |
| N | —— | —— | 6,78 | —— |
| S | —— | —— | —— | 15,51 |

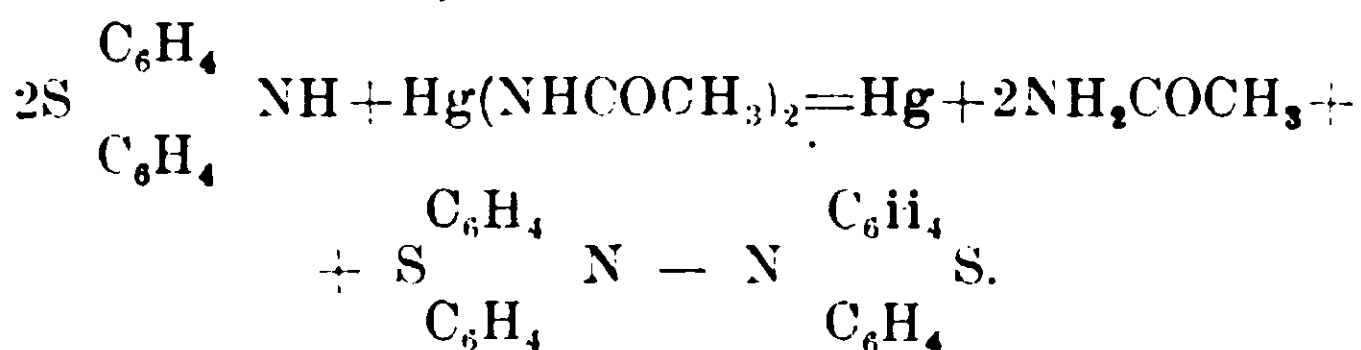
Queste cifre corrispondono abbastanza bene per la formola della ditiotetrafenilidrazina, $C_{24}H_{16}N_2S_2$, per la quale si calcola:

| | |
|---|---|
| C°/₀ | 72,73 |
| H | 4,04 |
| N | 7,07 |
| S | 16,16 |

Le differenze fra le quantità trovate e quelle calcolate, debbono attribuirsi alle difficoltà che si incontrano nella purificazione di questo prodotto.

La reazione di sua formazione è evidentemente la seguente:

$$2S\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}NH + Hg(NHCOCH_3)_2 = Hg + 2NH_2COCH_3 +$$

$$+ S\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}N - N\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}S.$$

Il nuovo prodotto, al pari della tetrafenilidrazina, non riduce il reattivo di Fehling.

Trattato con zinco ed acido acetico non rigenera tiodifenilamina ma resta inalterato.

Sciolto nell' acido solforico concentrato, produce un liquido di color roseo che per aggiunta di piccole quantità di nitrati o nitriti volge al verde.

Con acido cloridrico non si ha colorazione nemmeno se si applica questo acido in soluzione eterea. La tetrafenilidrazina dà con questo reattivo una colorazione verde passeggera (1).

H. Wieland (2) ha recentemente descritto alcune importanti reazioni della tetrafenilidrazina.

Facendo bollire questo composto con toluolo egli ne ottenne difenilamina e difenildiidrofenazina.

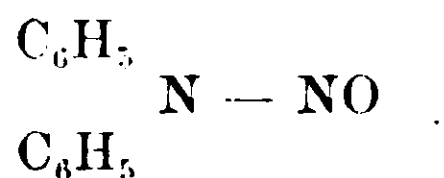
Tentai una simile decomposizione per il mio prodotto facendolo appunto bollire con toluolo, in atmosfera di anidride carbonica, operando in apparecchio a ricadere. e distillando poi nel vuoto fino ad avere ricuperato tutto il toluolo. Ebbi un residuo vischioso, il quale non cedette all'alcool alcuna sostanza solubile e quindi ne conclusi che non si era effettuata reazione alcuna, poichè in caso affermativo avrei dovuto ottenere tiodifenilamina.

La materia così trattata con alcool fu sciolta in cloroformio e trattata con bromo. Si ebbe una intensa colorazione verde. È noto che i derivati della fenazina per azione del bromo danno bromuri colorati di verde scuro: è però del pari noto che molte altre so-

(1) Wieland u. Garbajan Ber., XXXIX. 1499.
(2) Ann. 381, 200.

stanze danno per opera di questo alogeno prodotti che hanno quel colore.

Lo stesso Wieland ottenne una nitrosoamina

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} N - NO$$

facendo passare una corrente di biossido d'azoto in una soluzione toluolica di tetrafenilidrazina.

Io operai similmeute a quanto fece il Wieland e feci passare per mezz'ora l'ossido di azoto nella soluzione toluolica del mio composto, scaldata sul bagnomaria. Distillai nel vuoto il toluolo ed ebbi un residuo resinoso il quale non svolse biossido d'azoto scaldandolo, in soluzione nello xilolo, a temperatura di ebollizione di questo idrocarburo.

Detto residuo adunque non conteneva una nitroso-amina: esso era solubile nel cloroformio e nel benzolo e ne veniva precipitato per opera dell'etere sotto forma di massa catramosa. Verosimilmente trattavasi di ditiotetrafenilidrazina impura.

Sulla costituzione della sostanza da me ottenuta parmi non vi possa essere dubbio.

Infatti per ossidazione della difenilamina a mezzo di ossidanti gagliardi fu ottenuta la tetrafenilidrazina:

Chattwag ed Ingle ([1]) adoperarono l'iodo; Wieland e Gambarjan ([2]) applicarono il biossido di piombo o il permanganato di potassio.

La ossidazione da me praticata sulla tiodifenilamina è assai meno gagliarda, e perciò tanto meno si può pensare a modificazioni di altro genere all'infuori della eliminazione dell'idrogeno iminico.

Debbo aggiungere che questa ossidazione della tiodifenilamina, si può ottenere anche per mezzo dell'ossido giallo di mercurio. La reazione è anzi più sollecita, e si può avere anche a freddo, operando con soluzione benzolica di tiodifenilamina.

A caldo conviene procedere nel modo seguente.

Gr. 10 di tiodifenilamina purissima, si trattano all'ebollizione in apparecchio a ricadere con 50 gr. di benzolo e 10 gr. di ossido giallo.

([1]) Journ. Chem. Soc. 67. 1091.
([2]) Ber. loc. cit.

per un'ora. L'ossido si scompone rapidamente. Si filtra, si svapora il solvente, si riprende il residuo con etere il quale asporta la tiodifenilamina inalterata, poi si scioglie in cloroformio e si precipita con etere lasciando a parte le prime porzioni di precipitato. Si può ottenere così un prodotto quasi perfettamente bianco con un rendimento che però raggiunge difficilmente il 40 %.

A freddo la reazione si compie operando con agitatore meccanico, nello spazio di circa tre giorni.

***

Ossidando una miscela di tiodifenilamina ed anilina per mezzo dell'ossido giallo di mercurio, si hanno svariati prodotti, fra i quali la ditiotetrafenilidrazina, ma si forma anche un composto il quale si può facilmente separare perchè è basico e forma un cloridrato solubile nell'acqua; a differenza di tutti gli altri prodotti i quali per opera dell'acido cloridrico non danno combinazioni solubili in quel solvente.

Gr. 10 di tiodifenilamina vengono sciolti a caldo in circa gr. 100 di benzolo, insieme a gr. 10 di anilina; si aggiungono 40 gr. di ossido giallo di mercurio e si fa bollire la massa in apparecchio a ricadere per circa cinque ore.

Il liquido assume presto un bel colore rosso-violaceo, che si va facendo di più in più intenso.

Si filtra: si sbatte il filtrato ripetutamente con soluzione di iposolfito di sodio per decomporre la mercurioanilina che ancora contiene, si lava con acqua, si filtra di nuovo e si tratta poi con soluzione eterea di acido cloridrico fino a che il colore rosso sia scomparso. Si produce un abbondante precipitato di colore azzurro scuro. che si raccoglie, e si lava con etere. Si secca poi all'aria e si tratta con acqua tiepida la quale scioglie il cloridrato del nuovo colorante formando un liquido di color verde-azzurro. Si filtra, si lava il residuo insolubile con acqua calda leggermente inacidita con acido cloridrico, fino a che il liquido che passa è fortemente colorato, ed al filtrato si aggiunge poi un eccesso di cloruro di zinco in soluzione concentrata. Si forma un precipitato voluminoso, nero, costituito da mammelloni microscopici. Questo precipitato si raccoglie e si lava

con soluzione di cloruro di zinco al 20 %. In appresso lo si lava con acqua distillata, nella quale dopo alcuni lavacri finisce per sciogliersi quasi completamente. Questo sciolto si precipita nuovamente con cloruro di zinco e il nuovo precipitato lavato con la soluzione diluita di cloruro di zinco, si stempera in acqua e si tratta con ammoniaca. La massa si colorisce di rosso aranciato e si separa l'alcaloide che si raccoglie e si lava. Seccato poi sopra gesso, vien fatto cristallizzare prima dall'acetone poi dalla benzina (la parte della benzina commerciale che distilla al bagnomaria).

Si ottiene così in lamine brillanti di color giallo rosso, a riflessi metallici.

Il rendimento non è abbondante, arriva al massima al 20 % del calcolato.

Fonde a 150°. E' insolubile nell' acqua, si scioglie molto bene nel benzolo, nel cloroformio, nella piridina. Si scioglie discretamente nell'etere e nell'acetone; nella benzina è assai poco solubile a freddo, meglio solubile alla temperatura della ebollizione.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I gr. 0,1847 di sostanza diedero gr. 0,5048 di $CO_2$ e gr. 0,0788 di $H_2O$.

II gr. 0,1837 di sostanza diedero gr. 0,5043 di $CO_2$ e gr. 0,0708 di $H_2O$.

III gr. 0,1159 di sostanza diedero cc. 5,1 di azoto B 766 t° 17°.

IV gr. 0,1822 di sostanza diedero cc. 7,8 di azolo B. 751 l° 12°,

V. gr. 0,1632 di sostanza diedero gr. 0,1367 di $BaSO_4$.

| Calcolato per | | | Trovato | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{11}NOS$ | I | II | III | IV | V |
| C 74,74 | 74,54 | 74,87 | — | — | — |
| H 3,81 | 4,74 | 4,28 | — | — | — |
| N 4,84 | — | — | 5,14 | 5,02 | — |
| S 11,07 | — | — | — | — | 10,85 |

*Cloridrato* $C_{18}H_{11}NOSHCl$.

Si preparò stemperando la base nell'acido cloridrico diluito o, meglio, trattando una sua soluzione eterea con uno sciolto pure etereo di acido cloridrico. Si ebbe un precipitato nero che fu raccolto, lavato con etere, seccato all'aria poi sciolto in acqua: la soluzione fil-

trata, leggermente inacidita di acido cloridrico si svaporò poi sul bagnomaria a temperatura di 50° circa.

Il sale si separò in forma di aghi di color verde scuro, dotati di riflessi metallici.

È discretamente solubile nell'acqua fredda, molto solubile a caldo. La soluzione ha una bella colorazione verde-azzurra. Si scioglie nell'alcool, nel cloroformio; è insolubile nell'etere. In soluzione acquosa molto diluita si dissocia in parte, specialmente a caldo e depone la base libera ben cristallizzata.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I gr. 0.1968 di sostanza fornirono gr. 0,0841 di AgCl.

II gr. 0,2177 di sostanza col metodo di Volhard dimostrarono contenere gr. 0,0246 di Ci.

| Calcolato | Trovato | |
|---|---|---|
| | I | II |
| Cl % 10.91 | 10,64 | 11,31 |

Le soluzioni acquose di questo sale a caldo tingono la lana e la seta di un bel verde azzurro e la colorazione non si dilegua per opera di lavamenti con acqua.

La seta e la lana così tinte, per opera delle basi assumono un color rosso-violaceo assai bello.

*Clorozincato* $(C_{18}H_{11}NOSHCl)_2\ ZnCl_2$.

Aggiungendo ad una soluzione acquosa del cloridrato, una soluzione pure acquosa concentrata di cloruro di zinco, si ottiene, come sopra è detto, un precipitato nero voluminoso. Lavato con acqua distillata, questo prodotto si scioglie formando un liquido di color verde cupo il quale per evaporazione a moderato calore, depone il doppio sale in forma di aghi di color verde scuro, aventi riflessi cuprei. Questo composto è solubile nell'acqua e nell'alcool, è insolubile nella soluzione acquosa di cloruro di zinco al 20 %.

All'analisi diede i numeri seguenti:

I gr. 0,2912 di sostanza diedero gr. 0,0299 di Zn O e gr. 0,0543 di Cl (Volhard).

II gr. 0,3755 di sostanza diedero gr. 0,0381 di ZnO e gr. 0,0687 di Cl.

| | Calcolato | Trovato | |
|---|---|---|---|
| | | I | II |
| Zn % | 8,26 | 8,27 | 8,19 |
| Cl » | 18,04 | 18,65 | 18,29 |

*Leucobase* $C_{18}H_{13}NOS$.

La base fu sciolta in poca piridina, si aggiunse piccola quantità di solfuro d'ammonio e si scaldò leggermente la massa fino ad avere un liquido giallo. Si raffreddò e si diluì con un gran volume di acqua. Si separò il nuovo composto in forma di lamine brillanti di color paglierino. Si raccolse alla pompa, si lavò con acqua leggermente solfidrica, si spremette fra carta e si sciolse in alcool assoluto bollente, dal quale la leucobase si separò per raffreddamento ben cristallizzata ma leggermente colorata di rosso.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I gr. 0,201 di sostanza diedero gr. 0,5452 di $CO_2$ e gr. 0,0852 di $H_2O$.

II gr. 0,2092 di sostanza diedero cc. 9 di azoto B 760 t° 12.

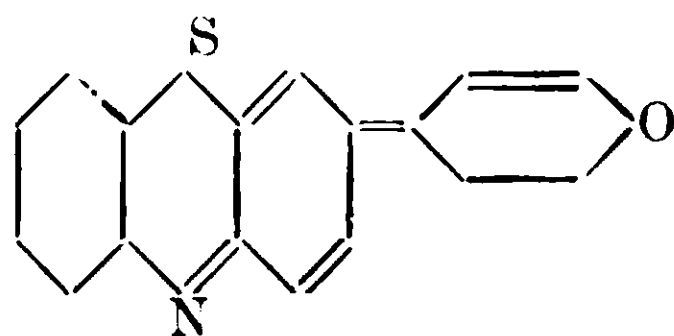
| | Calcolato | Trovato | |
|---|---|---|---|
| | | I | II |
| C % | 74,23 | 73,98 | — |
| H | 4,47 | 4,70 | — |
| N | 4,81 | — | 5,11 |

Questa sostanza si ossida con rapidità all'aria, specialmente se umettata con acqua; e meglio ancora se trattata anche con piccolissima quantità di ammoniaca o di potassa caustica.

Parve ragionevole ammettere che questa nuova sostanza colorante, dovesse contenere un residuo chinonico proveniente dalla ossidazione della anilina e perciò si pensò che la costituzione sua fosse

S

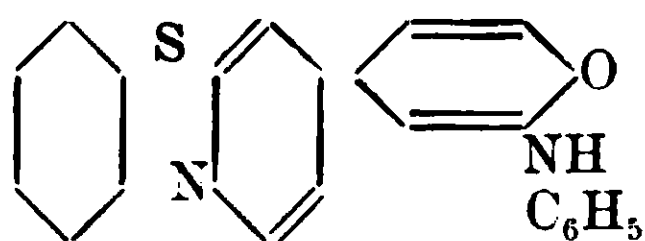
O

N

I tentativi fatti però per ottenere sinteticamente questo prodotto facendo reagire il chinone sulla tiodifenilamina, in presenza di disidratanti, non diedero alcun utile risultato e nemmeno riuscirono le

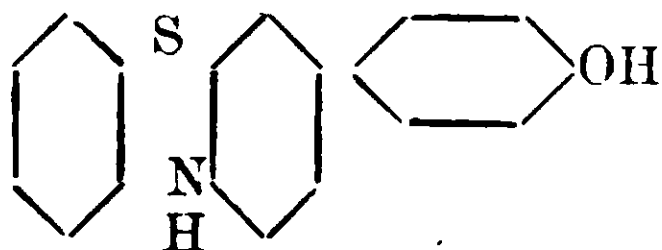
prove di saponificazione fatte con l'intento di ricavarne chinone e tiodifenilamina.

Si pensò allora di tentare la dimostrazione della costituzione per altra via.

Partendo dal fatto che i chinoni, come è noto, danno facilmente prodotti di sostituzione per opera di amido-gruppi contenenti radicali aromatici, gruppi che prendono rispetto all'ossigeno chinonico la posizione *orto*, tentai felicemente l'introduzione del radicale anilico, $C_6H_5NH$, nel gruppo chinonico della nuova sostanza e riuscii ad ottenere l'*anilide*

S O
N NH
$C_6H_5$

cosicchè la costituzione proposta viene a mio avviso così dimostrata. La nuova sostanza colorante dovrà quindi denominarsi o-o-tiodifenochinonanile.

Per la leucobase si avrà

S OH
N
H

Una soluzione preparata con grammi dieci di tiodifenochinonanile, trenta di anilina, cinquanta di acido acetico e centocinquanta di benzolo, fu lasciata a se alla temperatura ordinaria. Il liquido, che era di colore azzurro, depose lentamente delle bellissime lamine a riflessi dorati. Dopo otto giorni si raccolse il prodotto alla pompa e si lavò ripetutamente con benzolo inacidito di acido acetico, si spremette fra carta e si seccò all'aria. E' questo l'acetato della *tiodifenochinonanilanilide*.

Il liquido benzolico dal quale si separò questa sostanza, fu evaporato sul bagno-maria. Si riprese il residuo con acqua bollente, si filtrò e si ottenne un liquido leggermente azzurro che depose acetanilide. Separata questa, si scolorò la massa con carbone animale con che si ottenne un liquido leggermente giallo il quale alcalizzato con ammoniaca ed esposto all'aria imbruni rapidamente e depose grumi brunastri dai quali non fu possibile ottenere un prodotto puro.

Questo fatto però dimostra che contemporaneamente all'*anilide* si formano una o più leucobasi, originate dalla azione riduttrice che si manifesta necessariamente nella formazione della *anilide*.

L'acetato della *anilide*, stemperato nell'acqua fu trattato con liscivia di potassa caustica, si filtrò, si lavò accuratamente, si seccò fra gesso e si trattò il prodotto, così ottenuto con benzolo bollente, nel quale si sciolse abbastanza bene formando un liquido di colore rosso solferino. Questo liquido per raffreddamento depose l'*anilide* in forma di piccole lamine allungate, brillanti, di color verde cantaride. Questi cristalli esaminati al microscopio, per trasparenza, apparvero colorati di giallo-avana.

Si scioglie poco nell'alcool freddo: alla ebollizione la solubilità è maggiore ma non grande e per raffreddamento si separa in forma di aghi, avente l'aspetto della sostanza ottenuta dal benzolo.

Nell'etere solforico, nel cloroformio, nell'acetone, si scioglie in piccola quantità e queste soluzioni sono tutte di color rosso solferino. Nell'acqua è insolubile. Fonde a 215°.

Si analizzò il prodotto cristallizzato dall'alcool

I gr. 0,1970 di sostanza diedero gr. 0.5442 di $CO_2$ e gr. 0,0820 di $H_2O$

II gr. 0,1536 di sostanza diedero gr. 0.4252 di $CO_2$ e gr. 0,0642 di $H_2O$

III gr. 0,2442 di sostanza diedero cc. 14,8 di azoto B 764 t° + 9,5

IV gr. 0,1798 di sostanza diedero cc. 11,25 di azoto B 761 t° + 13

V gr. 0,2288 di sostanza produssero gr. 0,1368 di $SBaO_4$

VI gr. 0,2213 di sostanza produssero gr. 0,1308 di $SBaO_4$

| Calcolato per | | Trovato | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{16}ON_2S$ | | I | II | III | IV | V | VI |
| C% | 75,79 | 75,34 | 75,55 | — | — | — | — |
| H | 4,21 | 4,62 | 4,65 | — | — | — | — |
| N | 7,37 | — | — | — | — | — | — |
| S | 8,42 | — | — | — | — | 8,22 | 8,12 |

*Acetato* $C_{24}H_{16}ON_2S$, $C_2H_4O_2$.

È, come fu detto sopra, in forma di lamine a riflessi dorati. Al microscopio mostrano forma rettangolare e, per trasparenza, hanno colore azzurro-grigio.

É poco solubile nell'acqua, alla quale comunica un bel colore azzurro. Questa soluzione tinge la lana e la tela ed il colore resiste al lavamento con acqua.

É solubile in alcol e nel cloroformio: Fonde a 127°.

gr. 0,3024 di sostanza fornirono gr. 0,7928 di $CO_2$
e gr. 0,1388 di $H_2O$.

| | Calcolato | Trovato |
|---|---|---|
| C°/₀ | 70,91 | 71,50 |
| H | 4,55 | 5,11 |

*Cloridrato* $C_{24}H_{16}ON_2S$. HCl.

Alla soluzione benzolica dell'anilide si aggiunse uno sciolto etereo di acido cloridrico. Si formò un precipitato di laminette di aspetto verde metallico. Si raccolse, si lavò con benzolo, si seccò e si trattò con alcol bollente. In questo solvente si sciolse in piccola quantità e per raffreddamento si separò ben cristallizzato in forme esagonali aventi una trasparenza azzurrognola.

Al calore non fonde ma si decompone.

gr. 0,2206 di sostanza fornirono gr. 0,0780 di ClAg.

| | Calcolato | Trovato |
|---|---|---|
| Cl°/₀ | 8,52 | 8,74 |

**Azione dell'ioduro di metile sulla anilide.**

Sciolta l'anilide nell'alcol metilico, si aggiunse un eccesso di ioduro di metile e si fece lungamente bollire in apparecchio a ricadere. La soluzione primamente di color rosso solferino, assunse una tinta azzurra e si separò un prodotto cristallizzato in forma di aghi di color verde cantaride. Questo prodotto stemperato in acqua, fu trattato con potassa caustica diluita e si lasciò a sè: dopo ventiquattro ore la massa era cristallina e costituita di aghi brillanti, pure di color verde cantaride. Si raccolse, si lavò, si seccò sul gesso. È solubile nell'alcol e forma un liquido di color violaceo assai bello e dalla soluzione satura a caldo si separa in forma di piccolissimi aghi. É solubile facilmente nel benzolo: dalla soluzione preparata alla temperatura dell'ebollizione cristallizza in laminette.

Esposto all'azione del calore si scompone verso 210° senza fondere.

La sostanza che così ho ottenuto è il prodotto di metiiazione dell'anilide, prodotto del quale è fatto cenno sopra.
gr. 0,2582 di sostanza diedero gr. 0,7184 di $CO_2$ e gr. 0,1086 di $H_2O$.

| Calcolato per $C_{25}H_{18}ON_2S$ | | Trovato |
|---|---|---|
| C % | 76,14 | 75,84 |
| H | 4,56 | 4.67 |

*Leucobase.*

L'anilide stemperata in quantità sufficiente di acetone, si tratta a goccia a goccia con soluzione acquosa di solfuro di ammonio fino a soluzione completa. Si ottiene un liquido di color giallo aranciato, che, dopo breve riposo, si filtra. Si diluisce poi con alcool con che si separa la leucobase in forma di laminette brillanti di color paglierino. Si raccolgono rapidamente alla pompa, si lavano con poco alcool contenente poco idrogeno solforato e dopo averle leggermente spremute fra carta, si mettono nel vuoto sopra l'acido solforico.

Questo composto è dunque facilmente solubile nell'acetone, poco solubile nell'alcool freddo: a temperatura d'ebollizione si scioglie in questo solvente in discreta quantità e per raffreddamento, si separa ben cristallizzato in pagliette brillanti. Esposto all'aria, quando è secco si colorisce lentamente di azzurro violaceo: se è inumidito con acqua e specialmente se alcalizzato con ammoniaca o con potassa caustica la colorazione si manifesta con grande rapidità.

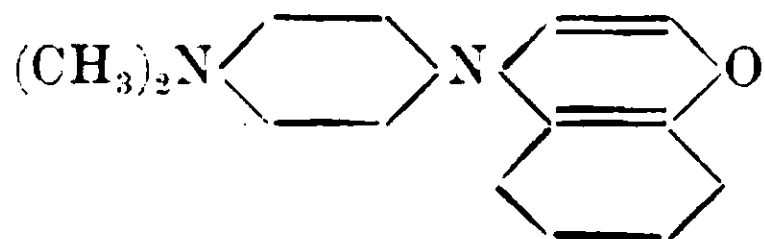
Esposto all' azione del calore imbrunisce verso 200° e fonde a 225°.

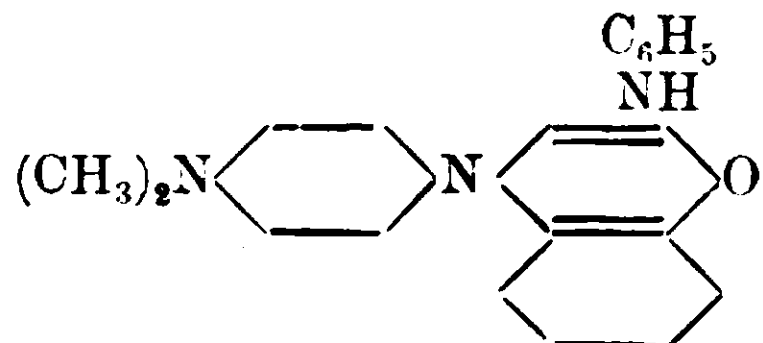
Gr. 0,2056 di sostanza diedero gr. 0,5676 $CO_2$ e gr. 0,0904 di $H_2O$.

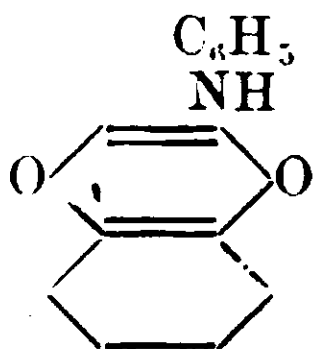
| | Calc. per $C_{24}H_{18}O_2S$ | Trovato |
|---|---|---|
| C % | 75,39 | 75,29 |
| H » | 4,71 | 4,89 |

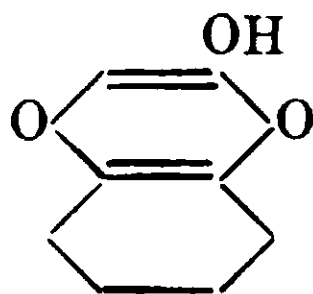
* * *

A meglio confermare la costituzione della oo-tiodifenochinonanile ho tentato, utilmente, la produzione di una anilide da una sostanza di costituzione nota, contenente pure un gruppo chinonico, e mi sono valso deil'indofenolo :

$(CH_3)_2N\langle\quad\rangle N\langle\quad\rangle O$

Trattando infatti l'indofenolo con anilina ed acido acetico, ne ottenni l'anilide:

$C_6H_5$
NH
$(CH_3)_2N\langle\quad\rangle N\langle\quad\rangle O$

sulla costituzione della quale non può esser dubbio alcuno, perchè saponificata a freddo mediante acido cloridrico diluito produsse *2-anilinonaftochinone :*

$C_6H_5$
NH
O$\langle\quad\rangle$O

e *paramidodimetilanilina*. Operando la saponificazione a caldo, il processo fu più profondo e l'anilide si scompose in *paramidodimetilanilina, anilina* e *2-ossinaftochinone :*

OH
O$\langle\quad\rangle$O

Ad una soluzione di gr. 20 di indofenolo nella quantità occorrente di alcol, si aggiunsero gr. 10 di anilina e gr. 4 di acido acetico. Si lasciò la massa a sè. Il liquido dapprima azzurro, assunse lentamente una colorazione violetta, ed intanto si andò man mano separando l'anilide in forma di aghi sottili brillanti, di color bruno. Dopo 48 ore il prodotto fu raccolto alla pompa, lavato con alcol e spremuto fra carta. Si purificò facendolo cristallizzare dall'acetone, ed anche stemperandolo in acido cloridrico diluito, nel quale si sciolse quasi completamente formando un liquido di bel colore rosso, che fu filtrato e trattato con eccesso di potassa caustica, con che si riprecipitò l'anilide che fu lavata con acqua e seccata sopra il gesso e finalmente cristallizzata dall'acetone. In questo solvente l'anilide si

scioglie assai poco a freddo, meglio alla temperatura dell'ebollizione, formando un liquido di bel colore azzurro-violetto. Dalla soluzione bollente cristallizza in romboedri ed aghi.

L'identità dei due prodotti cristallini fu constatata dal fatto che essi, separati meccanicamente il meglio possibile, dimostrarono di possedere lo stesso punto di fusione; ed anche dall'altro fatto che passando i prodotti ad altro solvente, come cloroformio o benzolo, per evaporazione, se ne ottenne una unica forma cristallina, cioè laminette brune di aspetto metallico, che al microscopio mostrano una trasparenza violetta.

L'anilide si scioglie bene nella piridina, discretamente nell'etere; è poco solubile nell'alcool, pochissimo nel ligroino. Anche queste soluzioni hanno colore azzurro violaceo.

Fonde a 196-197°.

All'analisi diede i numeri seguenti:

I. gr. 0,3984 di sostanza fornirono gr. 1,147 di $CO_2$ e gr. 0,2138 di $H_2O$.

II. gr. 0,2785 di sostanza fornirono gr. 0,7995 di $CO_2$ e gr. 0,1490 di $H_2O$.

III. gr. 0,1264 di sostanza diedero cc. 19 di N-B 756 t° 18.

| Calcolato per $C_{24}H_{21}N_3O$: | | Trovato: | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III |
| C | 78,47 | 78,52 | 78,29 | — |
| H | 5,72 | 5,96 | 5,95 | — |
| N | 11,44 | — | — | 10,91 |

*Cloridrato* $C_{24}H_{21}N_3O$, 2HCl.

Ho detto sopra che l'anilide si scioglie facilmente nell'acido cloridrico diluito. Da questa soluzione però il sale che si forma non può essere separato per evaporazione, anche perchè la sostanza subisce parziale saponificazione.

Mi riuscì di ottenere un cloridrato ben cristallizzato operando nel modo seguente.

Ad una soluzione acetonica dell'anilide, satura a freddo, si aggiunse a poco a poco e precisamente fino a colorazione nettamente rossa, uno sciolto di acido cloridrico nell'acetone, preparato aggiungendo all'acetone puro una piccola quantità di acido cloridrico fumante.

Si separò lentamente il cloridrato in forma di laminette splendenti di color cantaride. Si raccolse alla pompa, si lavò rapidamente con poco acetone, si spremette fra carta e si seccò nel vuoto sopra l'acido solforico. Questo sale si scioglie parzialmente nell'acqua con bella colorazione rossa: aggiungendo acido cloridrico la soluzione è completa.

Nell'alcol si scioglie con colorazione rosso-violetta.

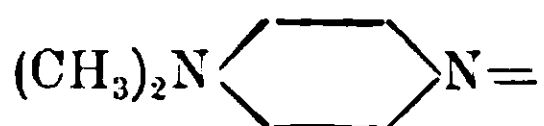
Per opera del calore si scompone senza fondere.

I. gr. 0,2076 di sostanza fornirono gr. 0,132 di AgCl.

II. gr. 0,1832 di sostanza fornirono gr. 0,1179 di AgCl.

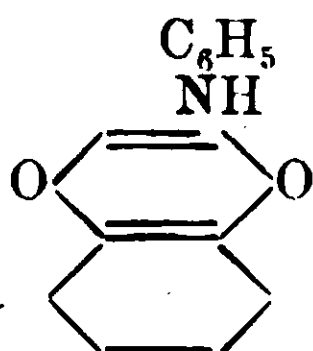
Calcolato: Cl % 16,09. Trovato: I. 15,72. II. 15,92.

L'anilide dunque di fronte all'acido cloridrico, funziona da base biacida e la salificazione avviene molto verosimilmente nel gruppo:

$$(CH_3)_2N\langle\quad\rangle N=$$

**Saponificazione dell'anilide.**

*Saponificazione a freddo.* Gr. 16 di anilide vennero sciolti in una miscela di gr. 200 di acqua e gr. 100 di acido cloridrico fumante. La massa fu lasciata ad una temperatura di circa 25° per venti giorni. La soluzione aveva depositato dei grumi rossicci. Si sbattè con etere il quale si colorò di giallo aranciato. L'etere, separato, fu trattato con acqua di barite, per togliere una piccola quantità di *ossinaftochinone,* si lavò con acqua, si filtrò e si distillò. Si ebbe un residuo di colore rossiccio, il quale fu trattato con ligroino alla ebollizione e si sciolse in gran parte e per raffreddamento si ottennero degli aghi brillanti di color rubino i quali fondevano a 190°.

Si mostrarono questi aghi facilmente solubili nell'etere, nel benzolo, cloroformio; insolubili nella soda caustica a freddo. Si sciolsero bene nella potassa alcoolica producendo una colorazione porporina.

Questi caratteri corrispondono a quelli del 2-*anilinonaftochinone:*

e corrispondono pur bene i risultati della analisi:

I. gr. 0,2874 di sostanza diedero gr. 0,812 di $CO_2$ e gr. 0,1192 di $H_2O$.

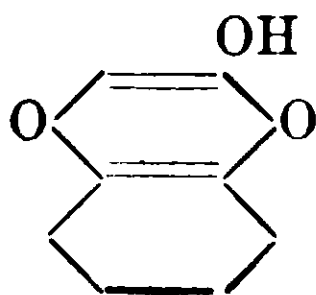
II. gr. 0,1212 di sostanza diedero cc³. 6,2 di N-B 748 t° 12.

| Calcolato per $C_{16}H_{11}NO_2$: | Trovato: I | II |
| --- | --- | --- |
| C 77,11 | 77,05 | — |
| H 4,42 | 4,61 | — |
| N 5,62 | — | 5,98 |

Non si credette necessario tentare di isolare l'altro prodotto di saponificazione, la *p-amidodimetilanilina.*

*Saponificazione a caldo.* L'operazione fu eseguita con le stesse proporzioni di sostanze reagenti, operando alla temperatura della ebollizione in apparecchio a ricadere. La saponificazione è abbastanza rapida e ne dà segno il fatto che il liquido perde il suo bel color rosso e prende una tinta aranciata scura.

La massa raffreddata viene sbattuta con etere, e questo alla sua volta viene trattato con acqua di calce, la quale si tinge di un bel colore aranciato. Questo liquido alcalino filtrato, si inacidisce con acido cloridrico e se ne ottiene un prodotto di color giallo aranciato, ben cristallizzato in aghi che fondono a 187-188°; sono pochissimo solubili nell'acqua, si sciolgono bene nell'alcool e nell'etere.

Queste proprietà corrispondono a quelle del 2 *ossinaftochinone* :

Una lieve differenza si riscontra soltanto nel punto di fusione, il quale secondo Liebermann e Jacobson [1] dovrebbe essere a 190°

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

Gr. 0,1804 di sost. diedero gr. 0,4556 di $CO_2$ e gr. 0,0566 di $H_2O$.

Calcolato per $C_{10}H_6O_3$: C 68,97; H 3,45. Trovato: C 68,86; H 3,48.

Non si procedette neanche in questo caso alla ricerca degli altri prodotti della saponificazione, apparendo sufficientemente dimostrata con questi fatti la costituzione dell'anilide studiata.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

(1) Lieb., Ann. 211, 80.

## Il $\beta$-fellandrene.

Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO.

(Giunta il 27 settembre 1915)

Nello studio della essenza di Bupleurum fruticosum e del suo costituente principale, il $\beta$-fellandrene, abbiamo trovato nuovi fatti che crediamo utile di esporre, chè possono formare oggetto di interessanti considerazioni.

Del $\beta$-fellandrene si conosce solo la forma destrogira di cui $\alpha$d varia da + 17°,64 per quella del finocchio acq a + 18°,54; quello dello Schinus molle e dell'Eucaliptus globulus è secondo, Schimmel, + 14°,45 (18°). Nella essenza di Bupleurum fruticosum, fra le proprietà fisiche varia molto il potere rotatorio che nelle frazioni contenenti specialmente terpene, va da + 65°,02 (frazione più volatile dell'essenza dei fiori, p. s. 0,852 — Nd. 1,4727) a + 19° circa. Nelle ultimissime frazioni, meno volatili, si giunge sino a 0°; ma in queste il potere rotatorio è evidentemente dovuto ai composti ossigenati che si contengono nella essenza e vi si accumulano.

Le costanti fisiche delle frazioni ad $\alpha$d elevato, concordano con quelle del $\beta$-fellandrene delle frazioni meno attive, per cui potevano farsi due ipotesi: I$^a$ *Esistenza di un $\beta$-fellandrene di un potere rotatorio elevato (+ 65°,02) ed in tal caso il $\beta$-fellandrene del Pesci e del Wallach, è un miscuglio in proporzioni variabili dei due antipodi, con prevalenza del destrogiro* [1]. II$^a$ *Il $\beta$-fellandrene attivo ha il potere rotatorio assegnato dai due suddetti autori, ed in tal caso nelle frazioni più volatili dell'essenza di B. F. si contiene un altro terpene, ma molto simile al $\beta$-fellandrene, che potrebbe anche essere l'isomero $\alpha$ destrogiro.*

Nel completare le nostre ricerche sulla essenza di B. F. al fine di risolvere detto problema, si eseguirono simultaneamente sulle sue frazioni estreme le seguenti esperienze:

I. Azione del cloruro di nitrosile.

II. Azione dell'acido nitroso.

III. Ossidazione col permanganato.

[1] Pesci, Gazz. chim. ital., pag. 497, XVI, pag. 222. Wallach, Ann., 336, pag. 349-2.

Premettiamo che il β-fellandrene del B. F. fu identificato dai prodotti di decomposizione del suo nitrosocloruro (Δ 2,5 di-diidro-cuminaldeide) da noi ottenuto e di cui fissammo le proprietà.

Per vedere se esso differisse dal β-fellandrene dell'essenza di finocchio acquatico, si tentò anche su questo l'azione del cloruro di nitrosile nelle stesse condizioni che per l'essenza di B. F. Si ottenne un nitrosocloruro le di cui proprietà coincidevano, quasi, con quelle del nitrosocloruro derivante dal β-fellandrene del B. F.

Fell. finocchio acquatico p. f. 92-92°,5 ; αd — 184°,91.

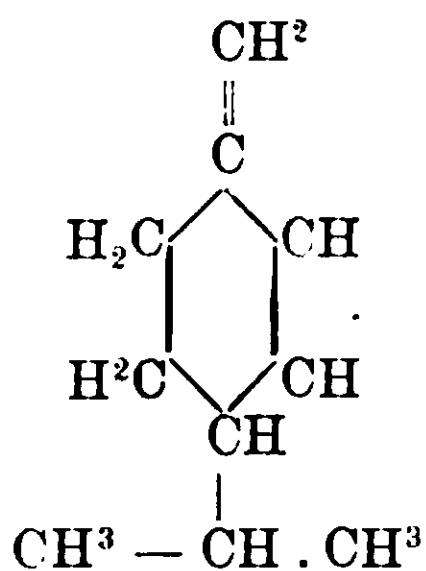
Bupleurum fruticosum p. f. 91-92° ; αd — 196°.

Decomposto con acido acetico dà l'aldeide Δ 2,5 diidrocuminica (semicarbazone fototropico) p. f. 198-200°.

Il fellandrene del B. F. e del Fellandrium acquaticum, *sono quindi identici.*

(Ringraziamo il Chiar. prof. Pesci, che ci fornì gentilmente l'essenza di Fell. Acq. per l'esperienza sopracitata).

*Nitrosocloruro.* — Il β-fellandrene ha un comportamento caratteristico per i suoi doppi legami semiciclico e nucleare:

```
          CH²
          ||
          C
        /   \
    H₂C       CH
     |         |
    H²C       CH
        \   /
          CH
          |
   CH³ — CH . CH³
```

Non dà nitrosocloruro in soluzione acetica, ma solo in soluzione alcoolica, con HCl alcoolico in condizioni non facili a realizzare. Difatti. mentre operando su piccole quantità (5-10 cmc.) [1] si ottiene sempre il nitrosocloruro cristallino, che d'altra parte si ottiene spesso con le medesime proporzioni di reagenti anche operando su 200 o 300 cmc. di essenza ; avviene qualche volta che per dette quantità invece di separarsi il nitrosocloruro cristallino, il liquido si rapprende in grumi e dà il caratteristico *nitrosito.* Facemmo molte preparazioni, variando quantità di reagenti, concentrazione, temperatura e

[1] L. Francesconi ed E. Sernagiotto, Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5ª, sem. 2°, pag. 190.

trazioni di essenza, ma non si riuscì a scoprire la causa di tale diverso risultato. Raramente si hanno i due prodotti mischiati. E' importante che in questa reazione, a conferma di quanto già si disse, la resa in nitrosocloruro è in relazione col potere rotatorio della frazione della essenza, *è massima nella frazione terpenica di attività minore e diminuisce col crescere del potere rotatorio, senza però diventare nulla. Il nitrosocloruro è però sempre ugualmente attivo e conserva inalterati tutti i suoi caratteri* ($\alpha$d = — 206° in media) e scindibile per cristallizzazione in due isomeri, $\alpha$ ($\alpha$d = — 175° ; p. f. 101-102°) e $\beta$ ($\alpha$d = — 285° ; p. f. 100°).

La decomposizione del nitrosocloruro integrale con acido acetico, dà vari eomposti :

1. *La $\Delta$ 2,5 diidrocuminaldeide.* — Detta aldeide è importante perchè ci permise di identificare il $\beta$-fellandrene della essenza. E' caratteristica, e per le sue proprietà somiglia molto alla cuminica. Si ottenne sia decomponendo il nitrosocloruro, sia dalle sue acque madri per decomposizione spontanea. Il suo semicarbazone fusibile a 200°, fototropico (bianco argenteo alla luce diretta del sole ed al buio, giallo citrino alla luce diffusa), destrogiro, nonchè l'attività ottica dell'aldeide stessa ($\alpha$d variabile da + 3°,8 a + 8°,9), la distinguono dalla cuminica.

Dal semicarbazone si riotticne facilmente, con acido solforico diluito, con $\alpha$d = + 5°. E' notevole e singolare che distillando *quasi totalmente* nel vuoto pochi grammi di questa aldeide $\alpha$d = + 3°,9, si ebbero frazioni di potere rotatorio assai maggiore, superiore a 8°,9.

Il fatto non sappiamo ora spiegarlo, sia perchè nella formula dell'aldeide si ha solo un atomo di carbonio asimmetrico, quindi teoricamente il potere rotatorio non potrebbe diminuire che in seguito a racemizzazione; sia perchè il calore non ne fa variare il potere rotatorio, giacchè riscaldando qualche grammo di questa aldeide ($\alpha$d=+3°,0) a 150° per una mezz'ora in tubetto pieno di azoto, si riottenne leggermente colorata, ma con potere rotatorio invariato.

Il potere rotatorio dell'aldeide ottenuta nelle diverse preparazioni varia molto e oscilla fra +3°,9 e +10°,42. Era facile pensare che ciò fosse dovuto a presenza di aldeide cuminica, e per provarlo si fece sull'aldeide la reazione Cannizzaro:

Gr. 3 di aldeide ($\alpha$d= +3°,9) si sbatterono in agitatore meccanico con gr. 9 di KOH sciolti in cent. cubici 6 di $H_2O$. La massa

si emulsiona e diviene quasi solida. Dopo trenta ore si scioglie in acqua e la soluzione, dalla quale si separa un olio, si estrae con etere; quindi si acidifica, con che precipita un acido che all' analisi ed al punto di fusione (116-117°) si rivela per acido cuminico.

L'estratto étereo contiene un miscuglio di alcool cuminico e aldeide cuminica (Nd.=1,5266) inalterata.

L'aldeide idrocuminica in questa reazione si condensa e dà luogo ad una sostanza solida.

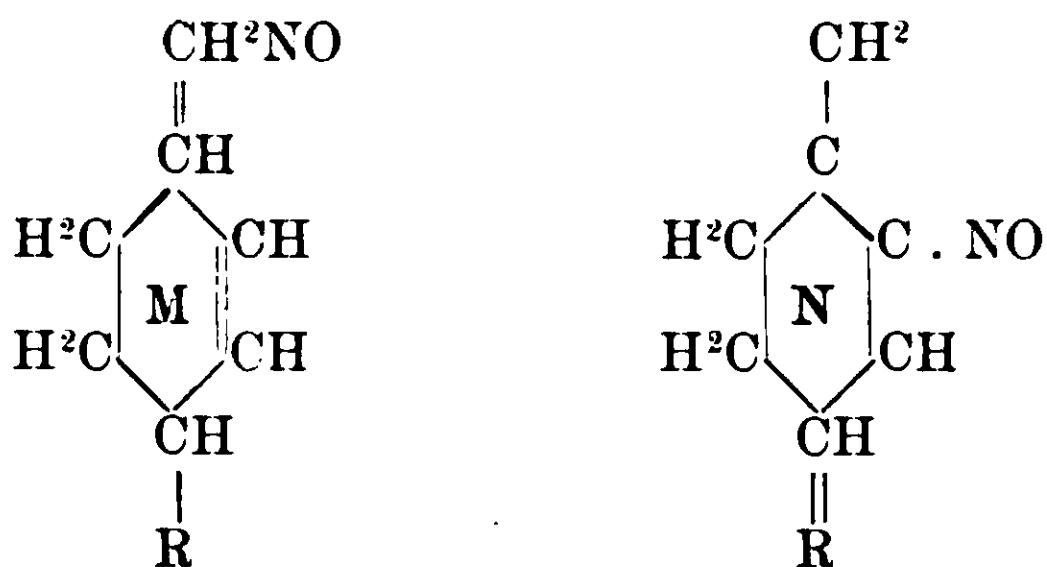
L'aldeide cuminica che accompagna la idrocuminica nella decomposizione del nitrosocloruro, si origina evidentemente per una reazione secondaria fra questa e l'idrossilamina che si riduce in ammoniaca. Fra i prodotti di decomposizione del nitrosocloruro trovammo infatti molto cloruro ammonico.

2. *Carvacrolo.* — Il liquido rosso-bruno che si ottiene distillando in corrente di vapore, le acque madri dalle quali cristallizza il nitrosocloruro nella sua preparazione, si sbatte prima con bisolfito per estrarne l'aldeide. Il composto bisolfitico si filtra alla pompa, si lava con alcool poi con acqua. Sulle acque galleggia un olio, che a sua volta si separa e si estrae ripetutamente con KOH al 15 %.

*La soluzione potassica*, dopo agitata con un poco di etere, si satura di anidride carbonica, dà un olio leggermente giallognolo di odore fenolico (Nd=1,5053).

Su questo sciolto in alcool saturato a 0° con acido cloridrico (Klages, Ber. 32 pag. 1516), vi si fa gocciolare, raffreddando con ghiaccio. una soluzione di $NO^2Na$. Dopo alcuni minuti il tutto si rapprende in una massa cristallina. Si filtra e si cristallizza dall'alcool diluito.

Il nitrosocomposto fonde a 153-155°, corrisponde quindi al car. vacrolo. Anche fra i prodotti di decomposizione, del nitrosocloruro cristallizzato trovammo oltre alla $\Delta_{2,5}$ di idrocuminaldeide un fenolo, i di cui caratteri coincidono con quelli del carvacrolo sebbene in piccola quantità.

Ciò dimostrerebbe che il nitrosocloruro integrale cristallizzato del β fellandrene è un miscuglio contenente due isomeri di struttura (M. N)

Dal 1⁰, predominante, deriverebbe la $\Delta_2$ diidrocuminaldeide; dal 2⁰ il carvacrol per decomposizione ed emigrazione nel nucleo, di un doppio legame semiciclico. Nelle acque madri del nitrosocloruro, il secendo isomero si troverebbe in proporzione alquanto maggiore.

*La parte che rimane indisciolta dalla* KOH, lavata ripetutamente e distillata in corrente di vapore, dà un olio di odore gradevole ($\alpha d = 3^{\circ},05$; $Nd = 1,4936$). E' un miscuglio di terpene e composto ossigenato.

*β Fellandrene nitrosobromuro.* Lo abbiamo preparato per meglio caratterizzare il β-fellandrene. Si ottiene facendo gocciolare una soluzione satura di HBr acquoso (8 cmc.) in una di terpene (5 cmc.) in alcool (20 cc.) fortemente raffreddata. Anche in tal caso si separa un bel prodotto cristallino, bianco, ma molto instabile e di cui non si poterono fissare tutte le proprietà, perchè prima di essere secco incomincia a decomporsi e dà odore di idrocuminaldeide.

*Nitrosito.* Dicemmo già [1] che per azione dell'acido nitroso sulle frazioni estreme dell'essenza B.F. si ottiene detto composto con eguale resa e proprietà, f.$=96^{\circ}$ greggio ; $97$-$98^{\circ}$, purificato; ed in soluzione cloroformica 1.a frazione greggio $\alpha d = -118^{\circ},7$; purificato, $-164^{\circ},6$.
17.a » » $= -115^{\circ},90$; » $-165^{\circ}.32$.

Dal potere rotatorio assai elevato, e già superiore a quello dell'isomero più attivo ($\alpha$) derivante dal β-fellandrene del Wallach, escludemmo che esso contenesse in miscuglio quello dell'$\alpha$-fellandrene i di cui nitrositi stereoisomeri presentano i seguenti poteri rotatori :

$\alpha = -133^{\circ}.4$ p. f. $112$-$113^{\circ}$

$\beta = -45^{\circ},4$ p. f. $115^{\circ}$.

Abbiamo ora ripetuto le prove e fatto il frazionamento secoudo le indicazioni di Wallach (Ann. 287, p. 372) del nitrosito ottenuto

(1) Acc. Lincei XX. Serie 5.a Sem. 2.⁰ p. 325.

dalla frazione attiva dove è presumibile dovesse trovarsi l'α-fellandrene.

Il nitrosito (greggio p. f. 94-95°) si tritura in un mortaio con acetone indi si filtra alla pompa lavandolo poi con alcool (Ann. 336 p. 43). Dalle acque madri diluendo con acqua e raffreddando, precipita un'altra piccola quantità di nitrosito.

La porzione lavata con alcool si cristallizza dall'acetone e se ne hanno due frazioni che alla loro volta ei disciolgono separatamente nell'acetone e si fanno cristallizzare per aggiunta di $H_2O$ sino a incipiente intorbidamento e quindi lasciando a sè. Si separano così due frazioni cristalline che si raccolgono, e quindi altre due dalle acque madri per aggiunta di acqua. Le quattro, ricristallizzate ancora dal cloroformio per aggiunta di alcool sino ad intorbidamento dànno in soluzione cloroformica:

| | p. f. | Concentrazione | Deviazione | Potere rotatorio |
|---|---|---|---|---|
| I) | 92°,5 | 3,3632 | 5°,329 | —158°,45 |
| II) | 91°,5 | 4,7040 | 7°,346 | —156°,16 |
| III) | 91°,5 | 3,1768 | 4°,979 | —156°,79 |
| IV) | 92°,0 | 5,1064 | 8°,129 | —159°,19 |

La frazione ottenuta precipitando le prime acque madri in acetone con acqua, è leggermente meno attiva.

Wallach dà per il nitrosito del β-fellandrene, i seguenti valori:

| | | | |
|---|---|---|---|
| α nitrosito | — 159°,3 | p. f. | 102° |
| β » | 0° | » | 97-98° |

Non accenna però alle proporzioni dei due isomeri. A noi, poichè le frazioni cristallizzate hanno tutte lo stesso potere rotatorio, e che dalle acque madri stesse avemmo una deviazione negativa, verrebbe a mancare almeno in notevole quantità l'isomero β.

La decomposizione del nitrosito greggio fu fatta secondo Wallach [1] passando per il nitrofellandrene del Pesci, che poi si ridusse con zinco ed acido acetico. Il prodotto della riduzione, distillato in corrente di vapore, venne estratto con bisolfito, col quale si separò un prodotto cristallino da cui si ebbe la Δ 2,5 diidrocuminaldeide (semicarbazone fototropico fusibile a 198-202°).

[1] Ann. 336 p. 32.

*Azione del cloruro di nitrosile* sull' α *fellandrene*. — L'α fellandrene è stato esaurientemente studiato. Noi si sperimentò soltanto l'azione del cloruro di nitrosile sull'α-fellandrene nella speranza di ottenere il nitrosocloruro cristallizzato, in vari modi e specialmente nelle condizioni che diedero buoni risultati nell'isomero β. (HCl alcoolico sulla soluzione del terpene di alcool e nitrito di etile). Il fellandrene α fu ricavato dall'essenza di *Eucaliptus* gentilmente donataci dalla casa Schimmel alla quale rivolgiamo vivo ringraziamento.

L'essenza aveva i seguenti caratteri: P. S. =0,8501; Nd. =1,4793; αd= —45°,15. Distillata a 20 mm. di pressione diede tre frazioni di cui

| | p. eb. | ps. | Nd. | αd |
|---|---|---|---|---|
| 1°) | 88-89°; | 0,8471; | 1,4770; | —48°20 |
| 2°) | 88-90°; | 0,8489; | 1,4780; | —48°31 |
| 3°) | 90-96°; | 0,8511; | 1,4800; | —41°51. |

Utilizzammo per le esperienze la prima e la seconda frazione.

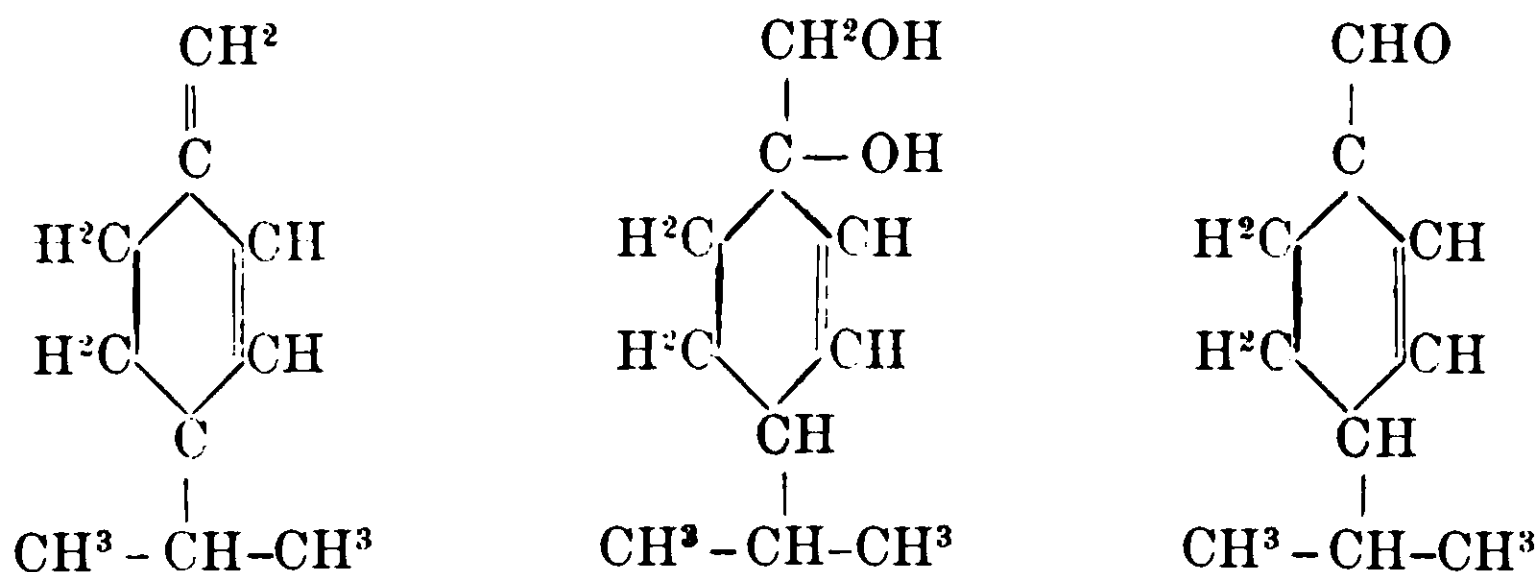
I risultati furono sempre uguali coi varii metodi; cioè si ottenne sempre una quantità imponderabile di prodotto cristallino; e dalle acque madri trattandole come per l'essenza di B. Fr. si ebbero traceie del composto bisolfitico della aldeide $\Delta_{2\cdot5}$. di idrocuminica, identificata col semicarbazone. Ciò non fa che confermare l'esistenza di piccole quantità di β fellandrene nella essenza di eucaliptus (amigdalina).

*Ossidazione dell'essenza*. — L'ossidazione fu fatta comparativamente sulle frazioni estreme αd=+65° e +19° col permanganato secondo il Wallach (Ann. 340 pag. 13) così:

Gr. 70 di essenza si versano rapidamente in una soluzione di gr. 25 di $KMnO_4$ in due litri d'acqua, contenente un chilogramma di ghiaccio pesto, sottoponendo prima ad una continua agitazione per un ora, poi lasciando il tutto a sè per dodici ore. Si cola per tela il liquido, si lava con acqua ed infine si spreme il $MnO_2$; poi si separano le acque dal terpene inalterato che vi galleggia si filtrano per carta, si concentrano fino al voiume di 150 cc. circa e si estraggono ripetutamente con cloroformio.

Distillando lentamente la soluzione cloroformica si ha un piccolo residuo di olio brunastro che a sua volta distillato con acido solforico fornisce un'aldeide (intensa reazione di Schiff) il di cui indice di rifrazione è =1,4934 ed altri caratteri corrispondono all'aldeide

tetraidrocuminica (Nd.=1,4906) Questa è noto si ottiene dalla disidratazione del glicol proveniente dalla ossidazione del β fellandrene (Ann. 340 pag. 14):

```
      CH²                 CH²OH               CHO
      ||                    |                  |
      C                   C—OH                 C
 H²C/   \CH          H²C/   \CH          H²C/   \CH
   |     ||            |     ||            |     ||
 H²C\   /CH          H²C\   /CH          H²C\   /CH
      C                   CH                  CH
      |                   |                   |
 CH³-CH-CH³          CH³-CH-CH³          CH³-CH-CH³
```

Le acque dopo estrazione con cloroformio e successive con etere, si acidificano. Si ha così un acido oleoso il di cui sale di argento analizzato dà numeri corrispondenti a quelli dell'acido α ossi β-isopropiladipico che si ottiene ossidando il β-fellandrene.

Sostanza gr. 0,2660; $CO_2$ gr. 0,2554; $H^2O$ gr. 0,0792; Ag. 0,1390 da cui

| | Trovato | Calcolato | |
|---|---|---|---|
| | | $C^9H^{14}O^6Ag^2$ | $C^8H^{12}O^6Az^2$ |
| C % | 8,618 | 25,87 | 23,7 |
| H % | 3,30 | 3,33 | 2.9 |
| Az % | 59,25 | 51,64 | 53,4 |

Come vedesi specialmente il % del carbonio esclude la presenza di notevoli quantità dell'acido α-ossi β-isopropilglutarico che invece deriverebbe dall'α-fellandrene.

Poichè le due frazioni danno il medesimo risultato, vorrebbe dire che la maggior parte dell'essenza; *anche quella costituente la frazione più attiva, risulta di β-fellandrene.*

Riassumendo, al fine dei problema da risolvere, il fatto che l'essenza di B. F. dà una resa in nitrosocloruro, (il di cui α d è quasi costante), la quale aumenta col diminuire del potere rotatorio della frazione della essenza impiegata, e l'altro, che l'α-Fellandrene, nelle condizioni dell'isomero β, non dà nitrosocloruro, farebbe credere che il β-Fellandrene attivo abbia il potere rotatorio intorno al valore assegnatogli da Pesci Wallach e Schimmel (+17°,64; +18°,54; 14°.45) e che nelle varie frazioni della essenza, a potere rotaterio più elevato (massimo +65°,02) sia contenuto in rilevante quantità un terpene diverso, probabilmente l'isomero α.

Il fatto però che non solo la resa in nitrosito, ma sopratutto il suo potere rotatorio sia costante per le varie frazioni della essenza, fa invece ritenere, ciò che noi ammettiamo che il *β-Fellandrene attivo abbia il potere rotatorio specif. al minimo di +65°,2 e che le frazioni di essenze di B. F. aventi ad inferiori, siano miscugli dei due antipodi ottici con prevalenza del positivo.*

Con questa ipotesi va d'accordo il risultato della ossidazione col permangatato, e si concilierebbe anche il primo fatto della genesi del nitroso cloruro, perchè abbiamo un caso analogo nel pinene, il quale è noto, dà il nitrosocloruro inattivo e racemico in proporzione tanto *maggiore* quanto *minore* è l'inattività del Terpene.

Se ci si presenterà l'occasione, ritorneremo sul meccanismo della reazione che dà origine ai nitrosocloruri ed ai nitrositi del β-Fellandrene, onde meglio chiarirlo; pubblichiamo ora i risultati delle nostre ricerche. dovendo interrompere la callaborazione, per il passaggio di uno di noi ad altra residenza.

R. Università di Cagliari, Istituto di Chimica generale. Ricerche eseguite nell'anno scolastico **1912-13.**

---

## Velocità di decomposizione degli elettroliti alla luce in rapporto al loro grado di dissociazione elettrolitica.

### Nota di C. BONGIOVANNI.

(Giunta il 17 novembre **1915**).

Come è noto, la teoria della dissociazione elettrolitica venne applicata allo studio delle varie proprietà delle soluzioni. Si è, ad es. tentato di spiegare il comportamento degli indicatori ammettendo con Ostwald che gli joni avessero un colore proprio differente da quello della molecola non dissociata. Magnanini, e più recentemente Hantzsch, hanno dimostrato che il colore delle soluzioni degli elettroliti è indipendente dal loro grado di dissociazione.

In una serie di mie pubblicazioni ho studiato altre proprietà delle soluzioni dimostrando che anche queste non sono affatto dipendenti dal grado di dissociazione delle sostanze disciolte.

Studiai da prima il potere rotatorio degli elettroliti [1] e dimostrai che la legge di Hadrich secondo la quale il potere rotatorio dei sali completamente dissociati è quello dei loro joni, è del tutto falsa perchè risultò dalle mie ricerche che il potere rotatorio è una proprietà costitutiva delle soluzioni anzichè addittiva.

Confutai [2] pure le ricerche di Sabbattani sulla tossicità degli joni Hg=Ag=Pb=Cu inserite nell'Archivio di Psichiatria Medicina legale—Antropologia Criminale 1904-1906. E' però da osservare che le ricerche del suddetto autore si fondano sulle asserzioni di Guglielmo Ostwald secondo le quali la velenosità dei sali di mercurio è proporzionale alla concentrazione degli joni Hg.

Secondo Ostwald, non solo il colore, la tossicità, il potere rotatorio, sarebbero dipendenti dal grado di dissociazione delle sostanze sciolte, ma anche la decomponibilità delle soluzioni sarebbe da questo dipendente.

Il detto Autore, così si esprime riguardo all'acido perclorico [3];

« L'acido perclorico (D. I. 78) purissimo è straordinariamente « instabile tanto che a contatto di sostanze ossidabili esplode vio- « lentemente. Mescolato con acqua, vi si discioglie con sibilo dando « luogo a forte sviluppo di calore e formando una soluzione molto » stabile . . . la causa di questa grande differenza risiede nel fatto « che soluzione acquosa contiene lo—jone perclorico mentre ciò non « avviene nell'acido anidro. Tale jone è assai più stabile del suo « composto idrogenato=l'acido—ed è appunto per ciò che la decom- « ponibilità dell'acido non può osservarsi nei suoi sali.

Riguardo poi all'acido nitrico così riporta: [4].

« L'acido nitrico è un liquido incoloro, di densità 1.56 che bolle « a 86°. Non lo si può conservare bene perchè già sotto l'azione della « luce si decompone in ossigeno ed in composti dell'azoto più poveri « di ossigeno i quali si disciolgono nel rimanente dell'acido impar- « tendo al liquido una colorazione gialla. L'aggiunta d'acqua rende

(1) Gazz. Chim. Ital. Anno XLII P. I. Pg. 179.
» » » 194.

(2) Bollettino Chimico Farmaceutico Milano Marzo 1915.

(3) Fondamenti di Chimica inorganica — Traduzione di Federico Giolitti Pg. 236.

(4) Idem. Pg. 336.

« l'acido nitrico molto più stabile, la causa del fenomeno è identica « a quella che abbiamo veduta nel caso dell'acido perclorico ».

Si può subito obbiettare che queste asserzioni sono male fondate perchè l'Oswald spiega il diverso grado di decomponibilità dei composti anidri ed in soluzione acquosa senza tener presente che questo diverso comportamento può essere il più delle volte prodotto da cause che non hanno nulla a vedere collo stato di dissociazione delle sostanze. Noto è che l'acqua esercita spesso un'azione catalitica sui composti in essa disciolti aumentandone o diminuendone la velocità di decomposizione. Non mi sembra poi giusto confrontare la decomponibilità dei perclorati con quella dell'acido perclorico libero poichè, essendo i perclorati e l'acido perclorico sostanze differenti, è naturale che esse debbano avere diverse proprietà e quindi anche diversa velocità di decomposizione. E' inoltre da osservare che attualmente si tende a considerare il fenomeno della soluzione (specialmente allo stato di grande concentrazione) non più come fenomeno del tutto fisico. bensì come chimico. E' perciò logico supporre che l'acqua entri spesso in combinazione coi corpi in essa disciolti formando dei complessi dotati di stabilità differente da quella dei composti anidri corrispondenti. Complessi analoghi si formano nelle soluzioni ammoniacali, alcooliche, piridiche, in cui l'ammoniaca e l'alcool, la piridina farebbero le veci dell'acqua. Gli studi del Werner sulla stereoisomeria dei composti di cobalto, nichel, platino, hanno confermato ampiamente tale esistenza. D'altra parte si riesce coi moderni mezzi di ricerca ad identificare questi complessi nelle loro soluzioni. Il cloruro ferrico ad es. in soluzione acquosa, col variare della temperatura varia il suo stato di idratazione passando gradatamente dalla formula $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ a $Fe_2Cl_6 + 4\ H_2O$. E' naturale che essendo questi idrati differenti individui chimici, abbiano diverse proprietà chimiche e specialmente differenti da quelle dei composti anidri corrispondenti. Cosicchè la differente velocità di decomposizione dei composti anidri ed in soluzione acquosa potrebbe spiegarsi assai bene senza ricorrere all'aiuto delle teorie joniche. Ostwald doveva dunque studiare in primo luogo la velocità di decomposizione degli idrati prima di arrivare alla conclusione surriferita la quale è senza dubbio assai arrischiata o per lo meno offre assai largo campo alla critica. Anche in questo caso dovevasi tener presente che le proprietà chimiche dei corpi sono una funzione della

loro costituzione e che un cambiamento per quanto piccolo nei corpi, produce una mutazione alle volte assai grande nelle loro proprietà.

Scopo del presente lavoro è lo studio dell'alterabilità degli elettroliti alla luce in rapporto al loro grado di dissociazione. Posso premettere che tale velocità di alterazione non sembra affatto in dipendenza col grado di dissociazione di modo che, nei casi considerati, gli joni non avrebbero una stabilità loro propria differente da quella posseduta dalla molecola non dissociata.

Come sostanza di esperimento ho scelto l'acido ossalico che per la sua rapida alterabilità alla luce si presta assai bene alla ricerca. Il metodo è stato il seguente:

Soluzioni titolate di acido ossalico venivano portate ad un determinato volume o con acqua o con un corpo avente con esso un jone in comune, esse venivano esposte alla luce solare diretta per diversi giorni. Si determinava prima dell'esposizione il grado di dissociazione dell'acido ossalico nei diversi liquidi. Dopo qualche giorno di esposizione, si dosava l'acido ossalico in essi seguitando ad intervalli di due o tre giorni, e contemporaneamente per ogni sistema, la detta determinazione.

Ho dapprima studiato il sistema acido ossalico ad acido solforico.

*A*. 75 cm.$^3$ di soluzione $^N/_{10}$ di acido ossalico vennero portate a 100 con $H.^2O$.

*B*. 75 cm.$^3$ di soluzione $^N/_{10}$ di acido ossalico vennero portate 100 con soluzioni di acido solforico (40 $^0l_0$).

Le soluzioni vennero, come si disse, esposte alla luce solare, le variasioni di titolo dopo alcuni giorni, sono indicate nella presente tabella in cui nella prima colonna sono riportati i giorni di insolazione, nella seconda colonna il N. di cm.$^3$ di soluzione $^N/_{10}$ di permanganato scolorato da 5 cm.$^3$ di soluzione sperimentata.

| | giorni | cm.$^3$ | | | giorni | cm.$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 1 | 3,7 | | A | 7 | 2,2 |
| B | » | 3,9 | | B | » | 2,6 |
| A | 3 | 3,1 | | A | 9 | 1,1 |
| B | » | 3,3 | | B | » | 2,1 |

Le misure crioscopiche dettero i seguenti risultati:

Abbassamento del punto di congelamento della soluzione . . . . . . . . . . . . . A 0,35

Abbassamento del punto di congelamento della soluzione . . . . . . . . . . . . . B 0,58

Somma 0,93

Abbassamento del punto di congelamento della soluzione contenente 25 cm.$^3$ di acido solforico a 75 cm.$^3$ di acido ossalico $^N/_{10}$ 0,41

Dalla forte retrocessione della concentrazione jonica è logico supporre la formazione di complessi molecolari costituiti appunto da acido ossalico e solforico. Dimodochè la diversa velocità di decomposizione osservata nell'acido ossalico in soluzione acquosa ed in soluzione di acido solforico si potrebbe appunto attribuire alla formazione di tali complessi dotati di diversa stabilità da quella dei componenti. Allo stesso risultato porterebbero altre ricerche in cui è maggiore la concentrazione dell'acido solforico.

A. 50 cm.$^3$ di acido ossalico $^N/_{10}$ vennero portati a 100 con acqua.

B. 50 cm.$^3$ di acido ossalico $^N/_{10}$ vennero portati a 100 con acido solforico.

Il risultato è esposto nella seguente tabella, nella prima colonna della quale sono indicati i giorni di insolazione, nella seconda i cm.$^3$ di permanganato $^N/_{10}$ decolorati da 5 cm.$^3$ delle dette soluzioni.

| | giorni | cm.$^3$ |
|---|---|---|
| A | 4 | 0,7 |
| B | » | 0,85 |
| A | 6 | 0,3 |
| B | » | 0,75 |
| A | 8 | |
| B | » | 0,6 |

Anche soluzioni di acido ossalico più concentrate presentano un comportamento analogo e cioè la loro velocità di decomposizione è notevolmente diminuita dalla presenza di acido solforico come appare dalle seguenti ricerche.

*A*. 50 cm.$^3$ di acido ossalico N vennero portati a 100 con acqua.

*B*. 50 cm.$^3$ di acido ossalico N vennero portati a 100 con acido solforico (Titolo 40 %).

| | giorni | |
|---|---|---|
| A | 5 | 11,0 |
| B | » | 11,2 |
| A | 8 | 10.1 |
| B | » | 11,0 |
| A | 15 | 6,1 |
| B | » | 8,4 |

A prima vista le ricerche sin qui fatte parrebbero dare ragione ll'ipotesi di Ostwald, ma come si disse, tutto lascia supporre che il diverso grado di decomponibilità sia dovuto in massima parte a cause indipendenti dalle teorie joniche e cioè dovute alla formazione di complessi in cui entrerebbe come componente l'acido solforico. E' da notarsi che questo acido esposto per lungo tempo alla luce solare diretta non forma composti che riducono il permanganato, questo fatto renderebbe assai probabile la formazione di composti secondari riducenti solo in presenza di acido ossalico.

Persuaso che lo studio del sistema acido ossalico, acido solforico non può dare risultati attendibili per lo scopo prefissomi, ho studiato la velocità di decomposizione del sistema acido ossalico ossalato di potassio. Secondo le leggi della meccanica chimica è indifferente riguardo alla diminuzione del grado di dissociazione di un elettrolito, la presenza di un eccesso dell'uno o dell'altro degli joni in comune, perciò nel sistema acido ossalico=ossalato di potassio avrei dovuto ottenere risultati concordanti ai precedenti se l'ipotesi d'Ostwald fosse vera. I fatti invece hanno dimostrato il contrario, perchè tenendo conto della quantità di ossalato decomposta alla luce; la velocità di decomposizione dei liquidi in cui stanno sciolti unitamente l'acido ossalico e l'ossalato, è la somma della velocità di decomposizione dell'acido ossalico o dell'ossalato separati.

Riporto i risultati delle mie esperienze :

A. 50 cm.$^3$ di acido ossalico $^N/_{10}$ vennero portati a 100 con acqua.

*B* 50 cm.$^3$ di ossalato di potassio [1] vennero portati a 100 con acqua.

*C* 50 cm.$^3$ di ossalato di potassio vennero portati a 100 con acido ossalico $^N/_{10}$.

[1] con 13, 28 $^0/_0$.

I risultati sono esposti nella seguente tabella nella quale, nella prima colonna sono indicati i giorni di insolazione, nella seconda il numero di cm.$^3$ di permanganato scolorati da 5 cm.$^3$ delle soluzioni A. B. C.

| | giorni | cm.$^3$ |
|---|---|---|
| A | 4 | 1,7 |
| B | » | 40,0 |
| C | » | 41,8 |
| A | 6 | 0,7 |
| B | » | 39.3 |
| C | » | 40.5 |
| A | 8 | 0,6 |
| B | » | 38,7 |
| C | » | 40,5 |

All'esame crioscopico risultò che la retrocessione dei grado di dissociazione dell'acido ossalico è quasi trascurabile, tuttavia si hanno nelle titolazioni leggere differenze che non possono attribuirsi all'azione del jone in comune. Le soluzioni A e B separate danno complessivamente un abbassamento di 1°,78, la soluzione C dà un abbassamento di gradi 1,°74.

Ho perciò esaminato altre serie di soluzioni in cui l'effetto dello jone in comune riguardo al cambiamento della dissociazione è apprezzabile.

A. 75 cm$^3$ di acido ossalico $^N/_{10}$ vennero portati a 100 con acqua.

B. 5 cm.$^3$ di ossalato di potassio vennero portati a 100 con acqua.

C. 75 cm$^3$ di acido ossalico e 5 cm.$^3$ di ossalato vennero portati a 100 con acqua.

Sempre nella prima colonna sono indicati i giorni di insolazione, nella seconda il num: dei cm.$^3$ di permanganato scolorato da 5 cm$^3$ di soluzione

| | | |
|---|---|---|
| A | 1 | 3,5 |
| B | » | 3,9 |
| C | » | 7,5 |
| A | 3 | 3,1 |
| B | » | 3,9 |
| C | » | 7,0 |

| | | |
|---|---|---|
| A | 6 | 2,2 |
| B | » | 3,7 |
| C | » | 6,1 |
| A | 10 | 2,1 |
| B | » | 3,0 |
| C | » | 4,4 |

La somma degli abbassamenti delle due soluzioni separate A-B è 0,63. L'abbassamento della C è invece 0,38. Da ciò si deduce una notevole retrocessione del grado di dissociazione dell'acido ossalico la quale non determina affatto una diversa stabilità dell'acido suddetto. Ciò si riscontra specialmente se si considerano i valori osservati dopo i primi giorni d'insolazione i quali valori sono più degli altri in relazione alla concentrazione jonica stabilita crioscopicamente.

Le ricerche eseguite con soluzioni più concentrate di acido ossalico hanno dato uguali risultati.

A. 50 cm.³ di acido ossalico $^N/_2$ vennero portati a 100 con acqua.

B. 50 cm.³ di ossalato (1) vennero portati a 100 con acqua.

C. 50 cm.³ di acido ossalico $^N/_2$ vennero portati a 100 con ossalato di potassio.

| | giorni | cm.³ |
|---|---|---|
| A | 5 | 12,2 |
| B | » | 44,0 |
| C | » | 55,9 |
| A | 8 | 12,0 |
| B | » | 43,0 |
| C | » | 55,5 |
| A | 14 | 10,0 |
| B | » | 40,5 |
| C | » | 51,0 |

La somma degli abbassamenti del punto di congelamento delle soluzioni A—B è . . . . . . . . 2,35
l'abbassamento della soluzione C è . . . . 1.69

Non ho potuto fare ricerche con soluzioni normali di acido ossalico perchè esse, poste assieme ad un forte eccesso di ossalato, cristallizzano.

Confrontando ora l'abbassamento del titolo delle soluzioni in cui non vi è retrocessione di grado di dissociazione con quello in cui

(1) Con c: 14 %.

tale retrocessione si riscontra, non mi pare che si possa ammettere che la molecola dell'acido ossalico abbia una stabilità alla luce differente da quella del suo jone.

Qui mi pare di potere concludere che se le teorie joniche hanno di fatto largamente contribuito allo sviluppo dell'elettrochimica ed hanno semplificato enormemente la chimica analitica, fuori da questi campi, non hanno che poche razionali applicazioni.

Limitato così il campo della teoria della dissociazione, anzi ridotta nei primi limiti, essa può ancora essere accettata come utilissimo sussidio in certi ordini di ricerche.

Lo studio della alterabilità alla luce in rapporto alla dissociazione jonica continua.

Riniui - Istituto Tecnico.

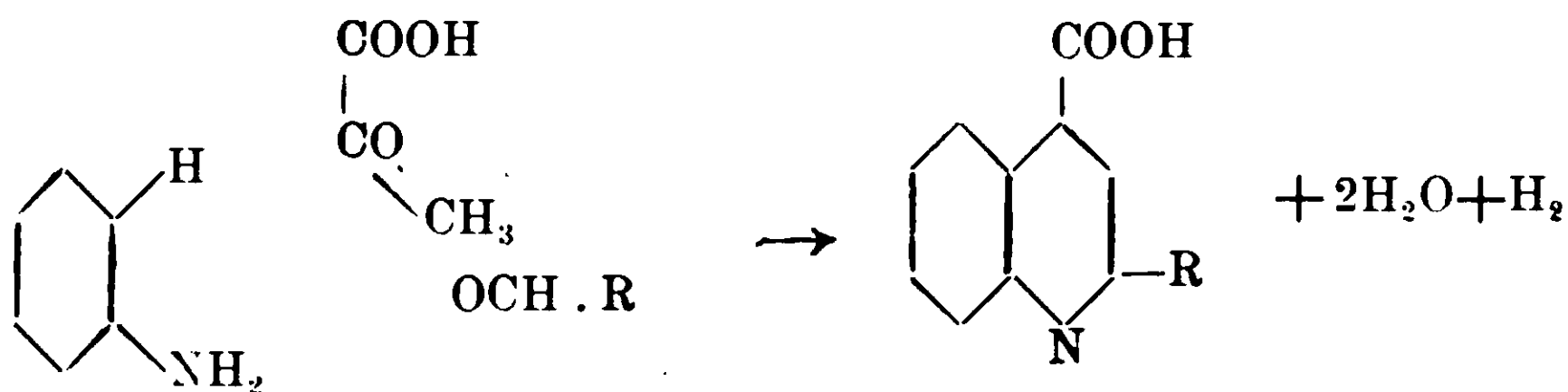
---

## Ricerche sulla reazione di Doebner.

Nota di R. CIUSA.

(Giunta il 18 Novembre 1915).

Come ha dimostrato Doebner, per azione di un'amina primaria aromatica sul miscuglio di un'aldeide ed acido piruvico si ottiene un acido cinconinico:

H
$NH_2$
COOH
CO
$CH_3$
OCH . R
→
COOH
—R
N
$+ 2H_2O + H_2$

Nel caso che l'amina impiegata sia la β-naftilamina, la reazione per il suo rendimento si presta assai bene a caratterizzare le aldeidi escluse le materie zuccherine, ed a distinguerle dai chetoni [1]

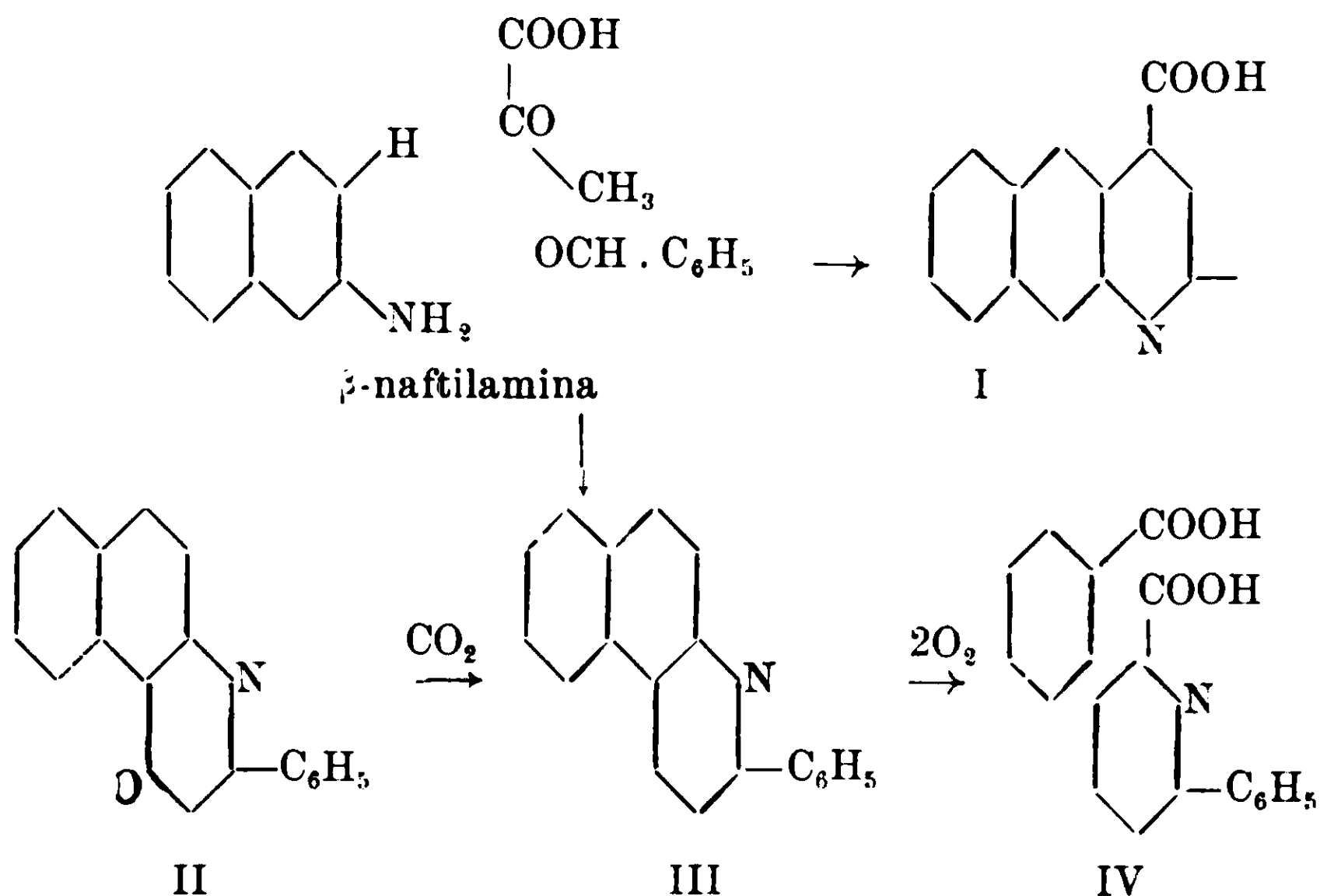
La costituzione degli acidi β-nafto cinconinici così ottenuti non è però ancora stabilita con sicurezza, potendosi loro attribuire una formola antracenica I ed una fenantrenica II, mentre tale incertezza

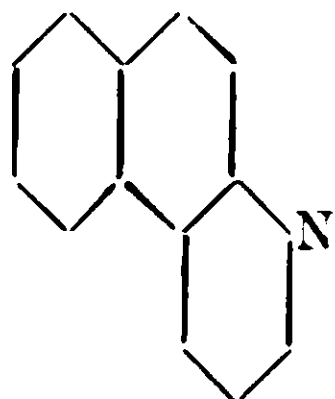
[1] Berichte **27**, **352**, **2020**: Vedi anche Rendiconti di R. Accademia Lincei XVI 2° **499**.

non esiste per gli acidi α-naftocinconinici che si ottengono impiegando l'α-naftilamina. Doebner stesso ha cercato di risolvere la questione sottoponendo all'ossidazione tanto l'ac. α-fenil-β-naftocinconinico I. II quanto la base corrispondente.

Nel caso che ai prodotti di condensazione si dovesse dare una struttura fenantrenica, si sarebbe dovuto ottenere:

H
$NH_2$
COOH
CO
$CH_3$
$OCH . C_6H_5$
→
COOH
N
β-naftilamina
I

N
$-C_6H_5$
$CO_2$
→
N
$-C_6H_5$
$2O_2$
→
COOH
COOH
N
$-C_6H_5$
II
III
IV

dalla α-fenil-β-naftochinolina III l'acido di fenilpiridina di càrbonico IV. Doebner accenna di aver ottenuto per ossidazione con permanganato in soluzione solforica una sostanza di natura acida; ma non ne dà nè le proprietà fisiche nè il metodo di preparazione nè i dati analitici. Tuttavia da Doebner stesso, e dagli altri autori, si ammette per gli acidi di cinconinici in questione la formula fenantrenica II, specialmente in seguito alle ricerche di **Markwald** sulle condensazioni chinoliniche [1] Secondo questo autore, alla β-naftochinolina spetta la formula:

N

[1] **Willy Markawald**, Die Benzoltheorie, Ahrens Samlung II, 1 Ann. **272**, 331: **279**, 1.

Dopo numerosi tentativi son riuscito, per ossidazione della β-nafto-α-fenilchinolina. ad ottenere un acido che all'analisi ha dato dei numeri concordanti con quelli richiesti dall'ac. difenilpiridindicarbonico: col che la questione della costituzione degli acidi β-naftocinconinici, che si ottengono nella reazione di Doebner mi pare completamente risolta nel senso che ad essi spetta la formula fenantrenica.

Nella reazione di Doebner, contemporaneamente alla formazione dell'ac. cinconinico si deve ammettere l'eliminazione di una molecola di idrogeno; una tale eliminazione si ha in molte reazioni analoghe, per esempio nella sintesi dei pirazoli: mentre però è noto che accanto ai pirazoli si formano le corrispondenti pirazoline, nel caso della reazione di Doebner non si ha alcuna idea sulla sorte della molecola di idrogeno.

I prodotti secondari ottenuti da Doebner [1] e da Borsche e che furono creduti da principio i prodotti di riduzione corrispondenti alle pirazoline, furono ultimamente riconosciute da Borsche come derivati di α-β-di chetopirolidine, ciò che permise a Borsche stesso di chiarire assai elegantemente il meccanismo della reazione [2].

In alcune Note precedenti io ho fatto osservare che nella preparazione dell'ac. α-fenil-β-naftocinconinico si ottiene come prodotto secondario una sostanza di natura acida, che all'analisi ha dato dei numeri concordanti, con quelli richiesti da un acido di-idro-α-fenil-β-naftocinconinico: è quesia la prima volta che si riesce ad isolare nella reazione di Doebner tali prodotti idrogenati.

Anche nella preparazione dell'ac. α-(p)-dimetilamino-fenil-β-naftocinconinico si ottiene come prodotto secondario un prodotto biidrogenato. Le esperienze che spero di intraprendere quanto prima diranno se la formazione di questi prodotti di riduzione di acidi β-naftocinconicici avviene sempre, qualunque sia l'aldeide di partenza.

Sostituendo alla β-naftilamina, l'α-naftilamlna, non son per ora riuscito ad ottenere alcun altro prodotto oltre l'acido α-naftocinconinico corrispondente all'aldeide impiegata.

Il miglior metodo per separare il prodotto idrogenato da quello non idrogenato, consiste nei filtrare a caldo il prodotto della reazione — l'ac. β-nafto-α-fenilcinconinico — che è insolubile anche a caldo

(1) **Döbner Ann. 242, 265.**
(2) **W. Borsche B. 41 3884; Vedi anche B 42. 4072.**

nell'alcool: dalle acque madri della reazione si separa per raffreddamento il prodotto idrogenato. Debbo dire che assai probabilmente non si tratta di un unico prodotto ma bensì di un miscuglio di un diidro, e tetraidroderivato, che non si possono separare per semplice cristallizzazione dai diversi solventi, trattandosi di sostanze, assai verosimilmente, isomorfe.

Le ragioni per le quali ritengo che si tratti di prodotti di riduzione dell'ac. cinconinico fondamentale sono le seguenti:

1). Questo prodotto di riduzione si scioglie negli alcali, nell'ammoniaca e nei carbonati alcalini (la soluzione avviene meglio se la sostanza vien prima umettata con alcool).

2). Con solfato metilico in soluzione alcalina si ha assai facilmente un etere metilico.

3). Per ossidazione con permanganato in ambiente alcalino si ottiene il prodotto non idrogenato: prodotto principale della reazione.

4). Per distillazione con calce sodata si ottiene la stessa α-fenil-β-naftochinolina che si ottiene nelle stesse condizioni dall'acido α-fenil-β-naftocinconinico.

Si potrebbe obbiettare che questi prodotti secondari contenessero il nucleo piridico ancora aperto, e che la chiusura del nucleo avvenga nell'ossidazione e nei riscaldamento con calce sodata: dato però la stabilità di fronte agli acidi, di tali corpi, questo modo di vedere non mi pare sostenibile.

Per avere un'idea sulla costituzione di questi prodotti di riduzione, e della posizione degli atomi di idrogeno ho fatto agire il cloruro di benzoile tanto nel prodotto di riduzione come nel suo etere metilico. Nel primo caso, dal miscuglio della reazione son riuscito ad isolare una sostanza di natura acida della formula $C_{20}H_{17}O_2N$: ossia un acido tetraidro-β-nafto-α-fenilcinconinico. Secondo me tale sostanza si trova preformata nel prodotto di riduzione: non sono però riuscito ad isolare dalle acque madri della reazione l'altra parte meno idrogenata, od un suo prodotto di trasformazione. Questo acido tetraidrogenato, per distillazione con calce sodata fornisce la stessa base che si ha dall'acido non idrogenato.

Per azione del cloruro di benzoile sull'etere metilico ho ottenuto un derivato benzoilico: per saponificazione con potassa alcoolica si elimina però solamente il gruppo metilico e si ottiene un acido benzoiltetraidro-β-nafto-α-fenilcinconinico $C_{27}H_{21}O_3N$. Evidentemente an-

che l'etere metilico è un miscuglio del diidro, e del tetraidroderivato. La difficoltà colla quale si stacca il gruppo benzoilico sta certamente in relazione colla costituzione del composto tetraidrogenato.

Queste ricerche saranno continuate.

## PARTE SPERIMENTALE

### *Ossidazione della α-fenil-β-naftochinolina.*

L'ossidazione fu tentata in vari modi: in ambiente acido con permanganato e con ac. cromico; in ambiente alcalino con permanganato variando la concentrazione e la temperatura, sempre con risultati negativi. Si riesce allo scopo ossidando con permanganato in soluzione acetonica.

Gr. 2 di α-fenil-β-naftochinolina si aggiungono alla soluzione di gr. 4 di permanganato potassico in 400 $ccm^3$ di acetone: il miscuglio si fa bollire a ricadere sino a completo scoloramento. Il biossido di manganese formatosi si raccoglie in un filtro, si lava con acetone e si estrae quindi con acqua leggermente alcalina a caldo. Per aggiunta della quantità esatta di ac. cloridrico diluito precipita da questa soluzione l'ac. difenilpiridindicarbonico che si cristallizza dal benzolo. Si ottiene così una sostanza bianca sotto forma di cristalli trasparenti ben conformati fondenti a 165°. All'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti dall' ac. difenilpiridindicarbonico con una mol. di benzolo.

Gr. 0,1542 di sost. fornirono ccm. 5,1 di N misurati cc. 21° ed a 761 mm.
» 0,1470 » » » 5,1 » » » 25° » 761 »

$C_{19}H_{13}O_4N,C_6H_6$ Calc. N 3,52; trovato N 3,77; 3,87

Per riscaldamento a 100° si elimina la mol. di benzolo: il composto così seccato dà all'analisi dei numeri concordanti con quelli richiesti dall'ac. difenilpiridindicarbonico.

Gr. 0,1595 di sost. diedero gr. 0,4151 d. $CO_2$ e gr. 0,0651 d. $HO_2$.
$C_{19}H_{13}O_4N$ Calc. C 71,47; H 4,07
Trov. » 70,97; » 4 53.

Quest'acido si presenta sotto forma di una polvere cristallina bianca fondente a 198°. Si scioglie negli acidi, negli alcali, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca. Il sale d'argento si presenta sotto forma di una polvere bianca che annerisce assai rapidamente.

*Ac. diidro-e tetraidro-β-nafto-α-fenilcinconinico.*

Come ho detto nella parte teorica e nella Nota precedente, se il miscuglio della reazione fra β-naftilamina, aldeide benzoica ed ac. piruvico in alcool dopo due ore di ebollizione si filtra a caldo dall'ac. β-nafto α-fenilcinconinico formatosi, dalle acque madri si separa per raffreddamento il prodotto idrogenato. Per purificarlo, il prodotto dopo lavato a lungo con alcool freddo e con poco etere, vien cristallizzato dallo xilolo, oppure da un miscuglio a parti uguali di acido acetico ed alcool amilico (1) fonde come si disse a 226° (2).

*Etere metilico*

L'acido grezzo *non cristallizzato* si scioglie in potassa al 25 %, previa aggiunta di una piccola quantità di alcool, ed alla soluzione si aggiunge solfato metilico badando di mantenere alcalino il mezzo; precipita così quasi subito l'etere metilico sotto forma di cristalli bianchi incolori. Cristallizzato sino a punto di fusione costante, dà, dopo seccato su ac. solforico dei numeri concordanti con quelli richiesti dall'etere metilico. Come si disse nella parte teorica, assai facilmente si tratta di un miscuglio dell'etere metilico dell'ac. biidrogenato con quello dell'ac. tetraidrogenato.

Gr. 0,1408 di sost. diedero gr. 0,4112 di $CO_2$ e gr. 0,0774 di $H_2O$.

Gr. 0,1446 di sost. fornirono ccm. 6.3 di N misurata a 16° ed a 757 mm.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{21}H_{17}O_2N$ calc. | C 80,00; | H 5,39; | N 4,44 |
| $C_{21}H_{19}O_2N$ » | » 79,49; | » 5,99; | » 4,41 |
| Trovato | » 79,65; | » 6,10; | » 5,07. |

Questo etere metilico cristallizza sotto forma di cristalli incolori riuniti a rosetta, fondenti a 134°. Si scioglie facilmente nei diversi solventi organici: cristallizza assai bene dall'alcool.

Le soluzioni benzoliche sono leggermente fluorescenti.

(1) Nella Nota precedente fu pubblicata l'analisi del prodotto purificato cristallizzandolo dallo xilolo. Secondo osservazioni che saranno pubblicate quanto prima per ripetute e numerose cristallizzazioni del prodotto grezzo dell'alcool etilico si riesce ad isolare una magnifica sostanza bianca cristallina che fonde a 282°, ed un'altra fondente a 221°.

(2) Distillato con calce sodata quest'acido fornisce la α-fenil-β-naftochinolina. — Vedi Nota citata.

*Ossidazione ad acido α-fenil-β-naftocinconinico.*

L'acido grezzo si sospende in acqua leggermente alcalinizzata con potassa, ed alla soluzione si aggiunge, lentamente ed agitando continuamente, una soluzione, satura a freddo, di permanganato, calcolando una mol. di ossigeno per ogni mol. di acido: si impedisce che il miscuglio della reazione si riscaldi, raffreddando energicamente con acqua. Quando tutto il permanganato è aggiunto, si filtra dal biossido di manganese formatosi, ed al filtrato, che eventualmente si scolora con anidride solforosa, si aggiunge acido solforico diluito. L'acido grezzo, che così precipita, si purifica trasformandolo prima nel sale sodico corrispondente: a tal fine il prodotto della reazione si scioglie a caldo in carbonato sodico; dopo filtrazione, per raffreddamento, cristallizza il sale sodico sotto forma di aghi bianchi lunghi, e che vien purificato cristallizzandolo ripetutamente dall'acqua.

All'analisi dà dei numeri concordanti con quelli richiesti dal sale sodico dell'ac. α-fenil-β-naftocinconinico, già descritto da Doelener [1].

Gr. 0,2050 di sost. fornirono gr. 0,0328 di $Na_2SO_4$

$C_{20}H_{12}O_2NNa.5H_2O$ Calc. Na 5,54 Trovato Na 5,18

Per ottenere l'acido corrispondente allo stato di massima purezza e ben cristallizzato ho trovato conveniente sciogliere il sale sodico in molto alcool, ed aggiungere alla soluzione la quantità necessaria di ac. acetico. Si separa quasi subito l'ac. α-fenil-β-naftocinconico insolubile in alcool sotto forma di scagliette incolori lucenti.

Cr. 0.1694 di sost. diedero gr. 0,4962 di $CO_2$ e gr. 0,0752 di $H_2O$.
Gr. 0,1368 » » gr. 0,4018 » » gr. 0602 » »
Gr. 0,1626 » fornirono ccm. 6,3 d. N a 13°,5 ed a 767.

$C_{20}H_{13}O_2N$ Calc. C 80.26; H 4,35; 4,92; N 4,65
Trov. » 79,88; 80,10 » 4,93; 4,92; » 4,61

Fonde a 294°; il miscuglio di parti uguali di questo prodotto di ossidazione con l'ac. α-felil-β-naftocinconinico fonde alla stessa temperatura. Per avere un dato ulteriore sulla identità del prodotto di ossidazione coll'acido fenilnaftocinconinico ho preparato di entrambi l'etere metilico mediante il solfato metilico.

[1] Annalen ***249***, 130.

*Etere metilico del prodotto d'ossidazione.*

Gr, 0,1469 di sost. diedero gr. 0,4336 di $CO_2$ a gr. 0,0704 di $H_2O$
Gr. 0,1344 di » fornirono ccm. 5,4 di N a 18° ed a 760 mm.
Gr. 0,1795 » sciolti in gr. 8,55 di benzolo diedero un abbassamento di 0.354°.

$C_{21}H_{15}O_2N$ Calc. C 80,52; H 4,79; N 4,50 M 317
Trovato » 80,45; » 5,32; » 4,64 » 302

Cristallizza dall'alcool sotto forma di aghetti bianchi fondenti a 125°.

*Etere metilico dell' ac. α-fenil-β-naftocinconinico.*

Gr. 0,1092 di sost. diedero gr. 0,3242 di $CO_2$ e gr. 0,0494 di $H_2O$.
Gr. 0,1578 » fornirono ccm. 6,5 di N a 16° ed 763 mm.

$C_{21}H_{15}O_2N$. Calc. C 80,52; H 4,79; N 4,50
Trovato » 80,96; » 5,02; » 4,82.

Fonde come l'altro a 125°; il miscuglio dei due eteri metilici fonde alla stessa temperatura.

*Azione del cloruro di benzoile sul prodotto idrogenato.*

Il prodotto idrogenato, cristallizzato da un miscuglio di alcool amilico ed ac. acetico, fu sciolto in cinque volte il suo peso di piridina, ed alla soluzione si aggiunse il cloruro di benzoile in propozione di una mol. ad una molecola: dopo aver scaldato a b. m. per un quarto d'ora, il miscuglio fu versato in acqua fredda, e la sostanza gialla resinosa separatasi venne stemperata con poco alcool. Rimase indisciolta una polvere cristallina, che fu cristallizzata dall'ac. acetico glaciale.

All'analisi ha dato dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un ac. tetraidro-naftofenilcinconinico.

gr. 0,1462 d. sost. diedero gr. 0,4236 d. $CO_2$ e gr. 0,0776 d. $H_2O$
gr. 0,1016 » » » gr. 0,3354 d. $CO_2$ e gr. 0,0512 d. $H_2O$
gr. 0,2012 d. sost. forniscono cme 8 d. N d 13° ed a 760 mm.

$C_{20}H_{17}O_2N$ Calc. C 79,20: H : 5,61 ; N : 4,12.
Trovato C 79,0 179,23; 5,89; 5,58 ; H : 5 58 ; N : 4.69.

Questo acido si presenta sotto forma di piccole squamette bianchissime fondenti a 232°. Si scioglie negli alcali, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca. Il sale sodico cristallizza in laminette splendenti.

Distillato su calce sodata fornisce la solita base fondente a 188°.

*Azione del cloruro di benzoile sull'etere metilico del prodotto idrogenato.*

Il cloruro di benzoile (1 mol.) fu fatto agire sull'etere metilico (1 mol.) sciolto in piridina. Come al solito, il miscuglio della reazione fu scaldato a b. m. per un quarto d'ora e poi versato in acqua. La massa giallognola separatasi, sciolta in alcool bollente, lascia depositare per raffreddamento l'etere metilico inalterato: dalle acque madri si separa lentamente una sostanza cristallina bianca. Fu purificata cristallizzandola dall'alcool. Da 10 gr. di etere metilico si ottennero gr. 2,10 di derivato benzoilico.

Benchè cristallizzato sino a punto di fusione costante, le analisi diedero dei numeri troppo alti nel carbonio per il benzoil-derivato dell'etere metilico, e nell'idrogeno per un diidro-derivato: siccome però per saponificazione si ottiene il derivato benzoilico del tetraidro derivato, così io credo che il composto isolato dalla reazione tra cloruro di benzoile ed etere metilico sia il derivato benzoilico dell'etere metilico dell'ac. tetraidrogenato.

gr. 0,1339 d. sost. diedero gr. 0,3950 d. $CO_2$ e gr. 0,0710 d. $H_2O$.
gr. 0,1176 d. sost. diedero gr. 0,3466 d. $CO_2$ e gr. 0,0626 d. $H_2O$.
gr. 0,1036 d. sost. fornirono ccm. 3,3 d. N d 16° ed a 764 mm.

$C_{28}H_{21}O_3N$ Calc. C: 80.19: H: 5,01; N 3,34
$C_{28}H_{23}O_3N$ » C: 79,81: H: 5.46; N 3,32
Trovato C: 80,44; 80,38; H: 5,89; 5,95; N 3,60

Questo derivato benzoilico cristallizza dall'alcool sotto forma di squamette incolori, fondenti a 211°.

Non reagisce nè colla fenilidrazina, nè colla p. nitro-fenilidrazina.

Ne fu tentata la saponificazione facendolo bollire per 3 ore con potassa alcoolica al 7 %. Dopo ultimata la reazione fu eliminata la maggior parte dell'alcool, ed al residuo sciolto in acqua si aggiunse acido solforico diluito: precipitò così una sostanza bianca polverulenta che fu cristallizzata dall'alcool. Le analisi conducono alla formula $C_{27}H_{21}O_3N$: si tratta quindi del derivato benzoilico dell'ac. tetraidrogenato,

gr. 0,1440 d. sost. diedero gr. 0,4198 d. $CO_2$ e gr. 0,0702 d. $H_2O$
gr. 0,1255 d. sost. diedero gr. 0.3656 d. $CO_2$ e gr. 0,0630 d. $H_2O$
gr. 0,1524 d. fornirono com. 4,9 d. N a 13° ed a 762 mm.
gr. 0,2025 d. fornirono com. 6,3 d. N. a 13° ed a 765 mm.

$C_{27}H_{21}O_3N$ Calc C: 79,62 H: 5,16; N: 3,44.
Trovato C: 79,50: 79,45 H: 5,41; 5,58; N: 3,79; 3,69.

Quest'acido si presenta sotto forma di aghetti incolori, fondenti a 221°; è poco solubile nei diversi solventi organici, si scioglie nel carbonato solido a caldo (a freddo cristallizza il sale sodico), e nell'ammoniaca.

Bisognerà ritentare la saponificazione per staccare il gruppo benzoilico e vedere se si ottiene lo stesso acido tetraidrogenato che si riesce ad isolare dalla reazione fra il cloruro di benzoile e l'ac. idrogenato cristallizzato dal miscuglio di ac. acetico e di alcool amilico. Così pure per ossidazione bisognerà vedere se è possibile trasformare quest'acido tetraidrogenato nel prodotto non idrogenato.

*Acido idro-β-nafto-α-(p) – dimetilamino fenilcinconinico.*

Dall'acqua madri della reazione fra ac. piruvico, β-naftilamina e dimetilaminobenzaldeide, si separa, dopo filtrato a caldo l'acido β-nafto-α-(p) - di-metilamino-fenilnaftocinconinico, una sostanza gelatinosa giallognola che filtra stentatamente, seccata su porcellana porosa, questa sostanza, che non son riuscito ad ottenere ben cristallizzata da alcun solvente, fu sciolta in ammoniaca diluita, e precipitata con ac. acetico parimenti diluito, e seccata poi su acido solforico e potassa sino a peso costante.

All'analisi si ottengono dei numeri che concordano con quelli richiesti da un acido diidrogenato con una mezza mol. d'acqua.

gr. 0,1574 d. sost. diedero gr. 0,4320 d. $CO_2$ e gr. 0,0882 d. $H_2O$.
gr. 0,1616 d. » » gr. 0,4446 » » e gr. 0,0828 » »
gr. 0,1452 d. » fornirono com 9.8 d. N a 16° ed a 758 mm.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{20}O_2N\ ^1/_2\ H_2O$ | Calc. C: 74,78: | H: 5.95 | N 7,93 |
| | Trovato C: 74,86 75,04; | H: 6,27 5.73 | N 7,80 |

Quest'acido è molto solubile nei diversi solventi; si scioglie negli acidi minerali anche molto diluiti; non si scioglie nell'ac. acetico diluito a freddo; si scioglie nell'ammoniaca, nel carbonato sodico e nella potassa. Fonde a 275° e si presenta sotto forma di una polvere rosso-mattone. Distillato su calce sodata, fornisce la base che Sachs (1) ottenne dall'ac. non idrogenato. Fonde infatti a 264°.

Sento il dovere di ringraziare il dott. Giulio Buogo, il dott. Achille Milani e la Signorina laureanda Mima Marchi per il valido aiuto prestatemi in queste ricerche.

(1) B. 37 1743.

# Sul calore di formazione dei composti organici di addizione.

Nota di B. L. VANZETTI e V. GAZZABIN.

(Giunta il 10 novembre 1915).

In una serie di esperienze, i cui risultati furono precedentemente comunicati, abbiamo determinato il calore di combinazione dell'acido picrico con sostanze di natura chimicamente neutra, come la naftalina, l'eugenolo, l'isosafrolo [1]. Trovammo che i valori della tonalità termica di queste combinazioni sono piuttosto bassi, in ragione della poca stabilità loro, specialmente nel caso della naftalina, che non ha altre valenze disponibili, oltre a quelle che si considerano come non saturate, o parzialmente saturate, del nucleo benzinico. Per il picrato di naftalina si trova infatti, un calore di combinazione, tra i componenti solidi, di circa una grande caloria per grammo-melecola. La tonalità termica si rivela un po' maggiore quando la molecola del composto, che funziona da base verso l'acido picrico, contiene delle catene laterali e dei doppi legami di natura etilenica. Così per l'*eugenolo* e per l'*isosafrolo* trovammo un calore di combinazione di 5.9 e 4.4 circa grandi calorie per grammo-molecola.

Abbiamo messo inoltre in rilievo il fatto che nel caso dell'eugenolo si giunge ad un risultato inatteso; mentre si otteneva con una certa facilità il suo picrato. non ci è stato possibile di isolare il picrato dal suo isomero: l'isoeugenolo; e ciò contro la nota regola che nei composti a catena propenilica il doppio legame è meno stabile che in quelli a catena allilica. E' nostra intenzione di appurare anche questo fatto e di ricercarne le cause. che in parte possono attribuirsi alla tendenza a polimerizzarsi dell'isoeugenolo, ma che forse dipendono anche dalla presenza dell'ossidrile. Ma su questa apparente anomalia, che ci sembra interessante, avremo occasione di ritornare.

Nel caso dell'α-metilindolo, in cui si accumulano le due funzioni amminica ed etilenica, abbiamo ottenuto un valore piuttosto basso (circa due grandi calorie per grammolecola).

Ora possiamo riportare qualche altro dato quantitativo sui picrati di alcune basi del gruppo piridico, Con queste esperienze abbiamo voluto mettere in rilievo le differenze che esistono tra le com-

(1) Real. Acc. Lincei, v. XXII, 1º sem. p. 103 (1913).

binazioni dell'acido picrico e le ammine terziarie (tipo piridina, clinolina) e quelle dell'acido picrico ed i corrispondenti composti idrogenati, basi secondarie, in cui l'aggruppamento contenente l'azoto ha perduto completamente il carattere aromatico (piperidina, tetraidrochinolina). Lo studio sarà esteso poi alla isochinolina, alle basi del gruppo pirrolico (indoli) e ad alcune basi naturali (nicotina, coniina ecc.), che con le basi studiate si trovano in più diretta relazione. Il lavoro è stato interrotto per la difficoltà di procurarsi, in questo momento, quantità sufficienti di tali prodotti.

Le sostanze adoperate furono sottoposte a purificazione rigorosa e controllate con l'analisi elementare, quando ciò parve necessario, come nel caso dei picrati.

Come si vedrà dai risultati riportati sotto, i massimi valori si sono ottenuti con la *piperidina*, in confronto con la *piridina*; e ciò era perfettamente prevedibile, in relazione alle cognizioni che si hanno sulla natura di queste due basi. Il confronto tra *piridina* e chinolina condusse invece a valori pressochè eguali; un po' minori per la seconda, che può considerarsi come una base un po' più debole. Per la *tetraidrochinolina* si ottennero, contro ogni aspettativa, dei valori molto bassi, che non abbiamo potuto però controllare. per deficenza di materiale. Ritorneremo su questo prodotto, del quale ci proponiamo di determinare la costante di dissociazione elettrolitica, che non si trova nella letteratura a tutt'oggi.

Data la poca solubilità di questi picrati, che non avrebbe permesso del ottenere effetti termici abbastanza elevati, anzichè determinare il calore del combinazione dalla differenza dei calori di soluzione del picrato e dei suoi componenti, questa volta abbiamo preferito eseguire, quasi sempre, la determinazione del calore di combinazione versando contemporaneamente i due componenti nella soluzione satura del picrato, presente la fase solida. Se l'acido picrico è finamente triturato la reazione è quasi istantanea, ciò che facilita di molto il calcolo. Adottammo il metodo delle bolle sottili di vetro immerse, che ci diede sempre ottimi risultati, facilmente controllabili l'apparecchio calorimetrico usato era del tipo Thomsen con calorimetro di argento dorato di circa 500 cc. e agitatore ad elica.

**Acido picrico e piridina** (punto di fusione del picrato: 164°):

1) Ac. picrico gr. 3.464, piridina gr. 1.195. in gr. 469 di soluzione acquosa;

Equivalente del sistema = 476,3. Innalz. di temp. dovuto alla reazione = 0.435°.

Calore della reazione: 207, 2 cai.;

Calore molecolare di combinazione = 13.70 cai.

2) *Per differenza:* Ac. picrico gr. 4.415, piridina gr. 1.523, in gr. 395.6 di alcool a 95 %;

Equivalente del sistema = 250.34. Innalz. di temp. osservato = 0.921°.

Calore della reazione in soluzione = 230.47 cai.;

Calore molecolare di soluzione e combinazione = 11,92 Cai.

Picrato di piridina gr, 5.938 in gr. 395.6 di alcool a 95 %;

Equivalente al sistema 249.6. Abbassam. di temp. osserv. = 0.160°.

Calore di soluzione del picrato = — 39,94 Cai.

Calore molecolare di soluzione del picrato = — 2,06 Cai. da cui si calcola:

Calore molecolare di combinazione = *13,98* Cal.

3) *Calorimetro a mescolanza:*

Ac. picrico gr. 0,806 in gr. 350.9 di acqua;

Piridina gr. 0,264 in gr. 143 di acqua;

$t_a = 1,788°$, $t_b = 1,372°$, $t_f = 1,524°$ [1];

A = 143,1, B + b = 358,96. Effetto termico della mescolanza = 16,76 cai.

Effetto termico riferito alla grammolecola = *4,67* Cai.

4) Ac. picrico gr. 0,837 in gr. 300,2 di acqua;

Piridina gr. 0,274 in gr. 188,0 di acqua;

$t_a = 3,292°$, $t_b = 3,616°$, $t_f = 3,768°$:

A = 188,1, B + b = 308,3. Effetto termico della mescolanza = 14,09 cai.

[1] Nella equazione: $Q = A\ (t_f - t_a) + (B + b)\ (t_f - t_b)$.
$t_a$ è la temp. della soluzione piridica, $t_b$ quella della soluzione picrica, $t_f$ la temp. finale della soluzione di picrato; A è l'equivalente in acqua della prima soluzione, B + b quella della seconda soluzione, del calorimetro ed accessori.

Effetto tèrmico riferito alla grammolecola = 3,90 Cai.

5) Ac. picrico gr. 1,649 in alcool a 95 % gr. 250,2;

Piridina gr. 0,540 in alcool a 95 % gr. 174,6;

$t_a = 2,720^\circ$, $t_b = 2,100^\circ$, $t_f = 2,417^\circ$;

A = 105,5, B + b = 159,36. Effetto termico della mescolanza = 18,55 cai.

Effetto termico riferito alla grammolecola = *2,669* Cai.

Il calore molecolare di combinazione della piridina con l'acido picrico risulta, in media. di *13,84* grandi calorie. Alla concentrazione di 0,22 circa per cento in acqua il picrato di piridina può considerarsi dissociato per circa due terzi (temperatura ordinaria).

Alla concentrazione di 0,5 circa per cento nell'alcool parrebbe dissociato per circa quattro quinti.

**Acido picrico e piperidina** (p. di fus. del picrato: 151-152°):

1) Ac. picrico gr. 4,055, piperidina gr. 1,505, in gr. 456,8 di soluz. acquosa;

Equivalente del sist. 470,6. Innalz. di temp. dovuto alla reazione = 0,765°.

Calore della reazione = 360 cai.

Calore molecolare di combinazione = *20,33* Cai.

2) Ac. picrico gr. 3,651, piperidina gr. 1,355, in gr. 456,4 di soluz. acquosa.

Equivalente del sist. = 471.2. Innalz. di temp. dovuto alla reazione = 0,705°.

Calore della reazione = 332,2 cai.

Calore molecolare di combinazione = *20,83* Cai.

3) *Calorimetro a mescolanza:*

Ac. picrico gr. 2,255 in gr. 352,58 di acqua;

Piperidina gr. 0,837 in gr. 120,88 di acqua;

$t_a = 2,527^\circ$, $t_b = 2,145^\circ$, $t_f = 1,678^\circ$;

A = 121,3, B + b = 361,36. Effetto termico della mescolanza = 122,42 cai.

Effetto termico riferito alla grammolecola = *12,44* Cai.

4) Ac. picrico gr. 1,84 in gr. 356,0 di acqua;

Piperidina gr. 0,683 in gr. 122,2 di acqua;

$t_a = 3,099^\circ$, $t_b = 2,707^\circ$, $t_f = 2,305^\circ$;

A = 122,6, B + b = 364,6. Effetto termico della mescolanza = 98,5 cai.

Effetto termico riferito alla grammolecola = *12,24* Cai.

5) Ac. picrico gr. 5,178 in gr. 263,45 di alcool a 95 %;

Piperidina gr. 1,922 in gr. 165,7 di alcool a 95 %;

$t_a$ = 3,187°, $t_b$ = 4.326°, $t_f$ = 3,488°;

A = 10,88, B + b = 263,45. Effetto termico della mescolanza = 256,6 cai.

Effetto termico riferito alla grammolecola = *11,35* Cai.

6) Ac. picrico gr. 1,339 in gr. 254,2 di alcool a 95 %;

Piperidina gr. 0,497 in gr. 119,8 di alcool a 95 %;

$t_a$ = 1,920°, $t_b$ = 3,251°, $t_f$ = 3,445°;

A = 72,49, B + b = 161,63. Effetto termico della mescolanza = 65,1 cal.

Effetto termico riferito alla grammolecola = *11,13* Cai.

7) Ac. picrico gr. 10,876 in gr. 260,43 di alcool a 95 %;

Piperidina gr. 4,035 in gr. 119,54 di alcool a 95 %;

$t_a$ = 1,879°, $t_b$ = 5,565°, $t_f$ = 3,195°;

A = 74,1, B + b = 170,1. Effetto termico della mescolanza = 676,3 cai.

Effetto termico riferito alla grammolecola = *14,26* Cai.

Il calore molecolare di combinazione della piperidina con l'acido picrico risulta, in media, di *20,56* grandi calorie.

Alla concentrazione di 0,5 ÷ 0,6 circa per cento, in acqua, poco meno che la metà del picrato appare scisso nei suoi componenti.

Alla concentrazione di 0,5 ÷ 2,0 circa per cento in alcool al 95 %, parrebbe combinato per circa $^{11}/_{20}$ e alla concentrazione di circa 4 % (esper. 7) in soluz. sovrasatura) sarebbero combinati circa $^{14}/_{20}$ del picrato, a parte, ben s'intende, le complicazioni che si possono avere nella formazione del sistema: solvente, acido e base.

**Acido picrico e chinolina** : (punto di fusione del picrato: 204°):

1) Ac. picrico gr. 3,018, chinolina gr. 1,700, in gr. 373,4 di soluz. alcoolica:

Equiv. del sist. = 242,2. Innalz. di temp. dovuto alla reazione = 0,735°.

Calore della reaz. = 178 cai.

Calore molecolare di combinazione = *13,50* Cai.

2) Ac. picrico gr. 3,110, chinolina gr. 1,752, in gr. 452,6 di soluz. acquosa;

Equiv. del sist. = 467,2. Innalz. di temp. dovuto alla reazione = 0,371°.

Calore della reazione = 173,3 cai.

Calore molecolare di combinazione = *12,77* Cai.

Il calore molecolare di combinazione della chinolina con l'acido picrico è, in media, di *13,2* grandi calorie; molto prossimo quindi a quello della piridina.

**Acido picrico e tetraidrochinolina**: (p. di fus. del picrato = 141,5°):

1) Ac. picrico gr. 2,906; tetraidrochinolina gr. 1,687, in gr. 458,3 di soluz. acquosa;

Equiv. del sist. = 472,8. Innalz. di temp. dovuto alla reazione = 0,257°.

Calore della reazione = 121,5 cai.

Calore molecolare di combinazione = *9,58* Cal.

2) Ac. picrico gr. 2,530, tetraidrochinolina gr. 1,470, in gr. 472,5 di soluz. acquosa.

Equiv. del sist. = 484,7. Innalz. di temp. dovuto alla reazione = 0,239°.

Calore della reazione = 115,8 cai.

Calore molecolare di combinazione = *10,48* Cai.

3) Ac. picrico gr. 3,453, tetraidrochinolina gr. 2,005, in gr. 375 di soluz. alcoolic

Equiv. del sist. = 243.6. Innalz. di temp. dovuto alla reazione = 0,601°.

Calore della reazione = 146,4 Cai.

Calore 'molecolare di combinazione = *9.71* cai.

In media il calore molecolare di combinazione dell'acido picrico colla tetraidrochinolina sarebbe dunque di *9,9* grandi calorie.

Come si vede dai dati sovraesposti, i calori di combinazione dell'acido picrico con le basi in questione, hanno un valore piuttosto elevato, come è del resto giustificato dalla natura stessa delle basi.

Nella seguente tabella riassumiamo i risultati principali di queste esperienze, ponendoli a confronto con i valori delle costanti di dissociazione elettrolitica, che sono state determinate (1):

(1) Landolt-Börnstein-Roth: Tabelle, 1912.

| | Cost. di dissoc. elettrolitica | | | | Cai. di combin. del picrato |
|---|---|---|---|---|---|
| | dil. | κ | t⁰ | ant. | |
| Piridina. . . . . | 50 ÷ 600 | $2,3 \times 10^{-9}$ | 25⁰ | Lundén | 13,84Cal. |
| Piperidina . . . . | 8 ÷ 256 | $1,6 \times 10^{-3}$ | » | Bredig | 20,56 » |
| Chinolina . . . . | 60 ÷ 256 | $1 \times 10^{-9}$ | » | » | 13,2 » |
| Tetraidrochinolina . | — | — | — | — | 9,58 » |
| Ac. picrico. . . . | 33 ÷ 500 | $1,6 \times 10^{-1}$ | 18⁰ | Rothmund | — |

I calori di combinazione, da noi determinati, si riferiscono però ai due corpi (acidi e base), che reagiscono allo stato puro (risp. solido-cristallino e liquido) per formare il picrato cristallino. Il solvente non è in questo caso che un intermediario il quale facilita la reazione.

In soluzione diluita i picrati di queste basi sono, come abbiamo veduto per la piridina e la piperidina, parzialmente dissociati; più profondamente quello della base più debole; e tale dissociazione si mantiene anche quando la soluzione è satura, o soprasatura rispetto al sale.

Naturalmente la determinazione del solo calore di reazione in soluzione acquosa non è sufficiente a dimostrare in qual forma il sale si trovi dissociato, purchè, data la energia dell'acido picrico, si potrà avere anche una parziale dissociazione elettrolitica.

Padova — Istituto Chimico generale della R. Università.

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# Variazioni dell'influenza reciproca esercitata dagli alcaloidi della china sul loro potere rotatorio in funzione della temperatura.

C. MONTEMARTINI e F. BOVINI.

(Giunta 14 dicembre 1915).

Quando due alcaloidi della corteccia di china si trovano mescolati in soluzione allo stato libero od allo stato di sali dello stesso acido, il potere rotatorio della miscela non è, *nelle condizioni ordinarie di temperatura*, eguale alla somma dei poteri rotatori dei componenti perchè i due alcaloidi si influenzano reciprocamente, tanto che, sempre nelle condizioni ordinarie di temperatura, riesce impossibile la determinazione quantitativa degli alcaloidi col polarimetro. Trattandosi di una questione di grande interesse pratico ne è stato con cura perseguito lo studio per molti anni e da diversi ricercatori.

La letteratura intorno a questo argomento è perciò ricchissima ma assai poco concludente: fra i molti tentativi riporteremo i più conclusivi in quanto da essi si deduce che la determinazione quantitativa polarimetrica di miscela di basi della china, libera od allo stato di sali, non è possibile con esattezza sufficiente nelle condizioni ordinarie di temperatura. Si tratta di due pubblicazioni quasi contemporanee di A. C. Oudemanns (1) e di O. Hesse (2).

Le prove di Oudemanns su la determinazione polarimetrica di due alcaloidi della china seguono un lungo lavoro preparatorio di determinazioni le più esatte possibili dei poteri rotatori di tali alcaloidi nei diversi solventi e nelle diverse condizioni di temperatura (3) e concentrazione e concludono ad una sufficiente concordanza fra i valori teorici e quelli trovati *soltanto in alcuni casi* di miscele binarie, ed a valori affatto discordanti nelle miscele ternarie. Aggiungasi a ciò che questa parte del lavoro Oudemanns si limita ad una sola serie di esperienze con percentali quasi eguali di alcaloidi, la temperatura si scosta poco dall'ordinaria, e viene impiegato un metodo di calcolo

(1) Liebig's Ann. CLXXXII, 64-65.
(2) Id. Id. CLXXXII, 147.
(3) I limiti entro cui variano le temperature nelle esperienze di Oudemanns sono ristretti. Si tratta di variazioni di temperatura dell' ambiente.

che in tali condizioni rende poco sensibili le differenze fra il potere rotatorio teorico e quello trovato sperimentalmente.

Il citato lavoro di Hesse porta a questa conseguenza generale: Hieraus ist ersichtlich, dass die vier [1] Alkaloïde in der That auf das Drehungsvermögen gegenseitig von Einfluss sind. Zwar treten die bezüglichen Differenzien in einigen Fällen nicht genugend hervor um hiernach aus diesen ein bestimmtes Urtheil über dieses Verhalten sich bilden zu können; im Algemeinen aber dürfte, wie ich glauben muss, folgender Schluss gerechtfertigt erscheinen: « Wenn die genententenn « Alkaloide zu zweien, zu dritt oder alle zusammen in ihreu « Lösungen auf die Ebene des polarisirten Lichtes wirken, so wird « die Intensität dieser Wirkung von der Gesamtmasse dieser Sub- « stanzen bestimmt ». Questa la conclusione che esclude la possibilità teorica di una determinazione polarimetrica degli alcaloidi della china mescolati tra di loro, soluzione valida quando si opera, al pari di Oudemanvs, a temperature ordinarie. Tuttavia per la risoluzione pratica del problema sono state fatte prima ed anche dopo queste ricerche di Oudemanns e di Hesse dei tentativi in vario senso ricorrendo a determinazioni con carattere empirico che non possono avere (anche per le ragioni che verremo tra poco esponendo) alcuna importanza per uno studio teorico della questione [2] la quale rimane perciò insoluta completamente.

L'influenza reciproca che gli alcaloidi in questione esplicano tra di loro quando si trovano mescolati in soluzione si rivela, *sempre a temperature ordinarie*, non solo in proprietà ottiche ma anche per ciò che riguarda questioni di solubilità. Ed infatti di fronte a siffatte questioni di solubilità si trova il Kerner quando deve preparare le soluzioni pel suo saggio [3]. La letteratura intorno al saggio di Kerner è molto ricca specialmente pel fatto che tale importante saggio ha pressochè un carattere del tutto empirico e molti sperimentatori si sono occupati delle condizioni pratiche più convenienti per la riuscita del saggio. Si cercarono le temperature più convenienti per pre-

(1) **Chuiu, Cinchoniu, Conchinin, Cinconidin.**

(2) **Vedi a questo proposito ad esempio la nota di Hesse (L. A. CCV); Ueber die Bestimmung des Cinconidinsulfat in kanflichen Chininsutfat auf optischen Wege.**

(3) **Zeit. f. anal. Ch. I. pag. 150.**

parare le soluzioni su cui lavorare pel saggio. e parecchio tempo dopo la prima descrizione del suo saggio il Kerner [1] propose di trattare la presunta miscela di solfati con acqua alla temperatura di 60° perchè a tale temperatura pare si annullino le influenze reciproche di solubilità esercitate mutuamente dagli alcaloidi o loro sali.

L'avere il Kerner trovato che alla temperatura di 60° è scomparsa l'influenza reciproca degli alcaloidi per ciò che riguarda la solubilità nel suo saggio ci fece pensare che a tale temperatura, od almeno vicino ad essa, dovesse pure scomparire, o per lo meno affievolirsi, l'influenza reciproca sul potere rotatorio e che quindi vi dovesse essere una temperatura alla quale il potere rotatorio della soluzione di una miscela di alcaloidi della china, o di loro sali dello stesso acido, risultasse esattamente eguale alla somma dei poteri rotatori dei componenti. Per verificare tale idea sarebbe stato sufficiente eseguire determinazioni polarimetriche su alcaloidi (o loro sali) isolati ad una temperatura superiore ai 60°, e poi ripetere la stessa determinazione alla stessa temperatura per miscele. Operando però a questo modo si correva il rischio di lavorare senza decidere la questione posta perchè poteva accadere che la temperatura alla quale venivano annullate le influenze nel riguardo della solubilità non coincidesse con quella alla quale si annullavano le influenze nel riguardo del fenomeno ottico. Era pertanto conveniente esperimentare a diverse temperature, ed allora giudicammo interessante determinare le curve rappresentanti la variazione del potere rotatorio in funzione della temperatura tanto per alcaloidi (o loro sali) isolati, quanto per loro miscele.

A questo modo si poteva dalle curve degli alcaloidi (o loro sali) isolati calcolare le curve per le miscele e confrontando queste curve calcolate con quelle trovate sperimentalmente era possibile dedurre non solo se le influenze reciproche si annullavano, ma anche a quale temperatura tendevano ad annullarsi, e se l'annullamento si faceva per gradi in modo continuo al variare della temperatura, od in modo brusco ad una determinata temperatura. Notiamo poi che se anche il lavoro non ci avesse portato ai risultati prospettati ritene-

[1] Kerner und A. Weller. Arch. d. Pharm. III. 25. pag. 723.

vamo sempre non privo di interesse pubblicarlo come studio riguardante le influenze della temperatura sul potere rotatorio. influenze raramente studiate entro limiti di temperatura così estesi come quelli da noi ottenuti.

La questione della variazione del potere rotatorio delle soluzioni al variare della temperatura e della concentrazione è fra le più generali. più anticamente note, e tuttavia fra le meno dettagliatamente studiate. Per quanto riguarda l'influenza della temperatura gli sperimentatori si sono trovati di fronte a difficoltà pratiche notevolissime: le stesse che hanno portato noi ad una laboriosa ricerca preliminare per costruire l'apparecchio che descriveremo in seguito. Per questo, ed anche in parte per quanto riguarda l'influenza della concentrazione, si può asserire che sono deficienti studi sistematici e razionali; soltanto quando lo studio di tali variazioni involgeva qualche pratica questione, solo allora lo studio veniva intrapreso per quel singolo caso.

Così è avvenuto anche per gli alcaloidi della china: si hanno per taluni di essi alcune determinazioni entro certi limiti di concentrazione e ristrettissimi campi di temperatura (1); da siffatte determinazioni possono dedursi alcune regolette assolutamente empiriche valevoli per il solo caso considerato. Esse rendono impossibile mettere la variazione riscontrata in rapporto a taluna recente teoria; e tali variazioni sono notevolissime per uno e per l'altro dei fattori influenzanti (temperatura e concentrazione) e conveniva perciò determinarle con esattezza per lo studio al quale ci eravamo accinti.

E perchè sarebbe certamente superficiale considerare il caso dei nostri alcaloidi in rapporto alle influenze suddette soltanto praticamente e nei limiti necessari al nostro studio (problema prefisso), così abbiamo creduto interessante, come già sopra osservammo, determinare con quanta maggior precisione ci fu possibile ed entro limiti larghi di temperatura tali variazioni intendendo di portare dati che possano servire od in piccola parte cooperare, ad una questione generale per la quale è finora, come dicemmo, poverissimo il materiale sperimentale che serva di base allo studio.

Quando si sia trovata la temperatura alla quale restano annul-

(1) Vedi H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen — 2.a ediz. — pag. 582 e seguenti.

late le influenze reciproche pel potere rotatorio si può risolvere col polarimetro il problema della determinazione quantitativa dei componenti una miscela di alcaloidi della china, ed il problema troverebbe così una risoluzione esatta senza bisogno di ricorrere ai metodi finora proposti che tutti risentono di un certo empirismo. Lo scopo si raggiungerebbe facendo alla temperatura trovata tante determinazioni di potere rotatorio in tanti solventi quanti sono gli alcaloidi. oppure con tante soluzioni acquose di sali di tanti acidi pure in numero eguale agli alcaloidi. In tal modo si avrebbe mezzo di stabilire un sistema di equazioni con tante incognite (quantità dei singoli alcaloidi) quante sono le equazioni stesse, e la risoluzione di tale sistema porterebbe la soluzione del problema proposto.

Il polarimetro che servì alle nostre esperienze è di Hantsch e Scmidt, a banco ottico variabile ed a campo visivo diviso in tre parti; l'illuminazione era fatta colla lampada di Landolt a cloruro di sodio. La lettura si poteva fare esattamente fino ad $^1/_{100}$ di grado per mezzo di nonii e lenti applicate allo strumento. Il tubo polarimetrico non era appoggiato sui sostegni del polarizzatore e dell'analizzatore, ma era sostenuto da sostegno speciale portante una forchetta, e, per mezzo di viti applicata agli estremi di tale forchetta si poteva spostare l'asse del tubo tanto in piano orizzontale, che in piano verticale. Il risçaldamento del tubo si otteneva elettricamente facendo percorrere da una corrente un filo che ravvolgeva il tubo; regolando convenientemente con resistenze l'intensità della corrente si aveva mezzo di ottenere e mantenere costante le temperature per le varie determinazioni.

Bisogna porre la massima cura affinchè tutto il tubo (vetro) sia riscaldato in modo uniforme giacchè uno squilibrio di temperatura in qualche punto provoca nel liquido contenuto nel tubo dei movimenti che disturbano molto ed alle volte rendono anche impossibile la lettura polarimetrica. Si raggiunge l'intento interponendo molto metallo buon conduttore fra l'isolante su cui si ravvolge il filo percorso dalla corrente ed il tubo di vetro, e contemporaneamente riducendoal minimo possibile l'isolante. Lo schizzo qui riportato (Fig. 1) dà l'idea del tubo.

*aa* è un tubo di vetro a pareti spesse, smerigliato in piano alle estremità, è una delle solite canne colle quali si costruiscono i tubi

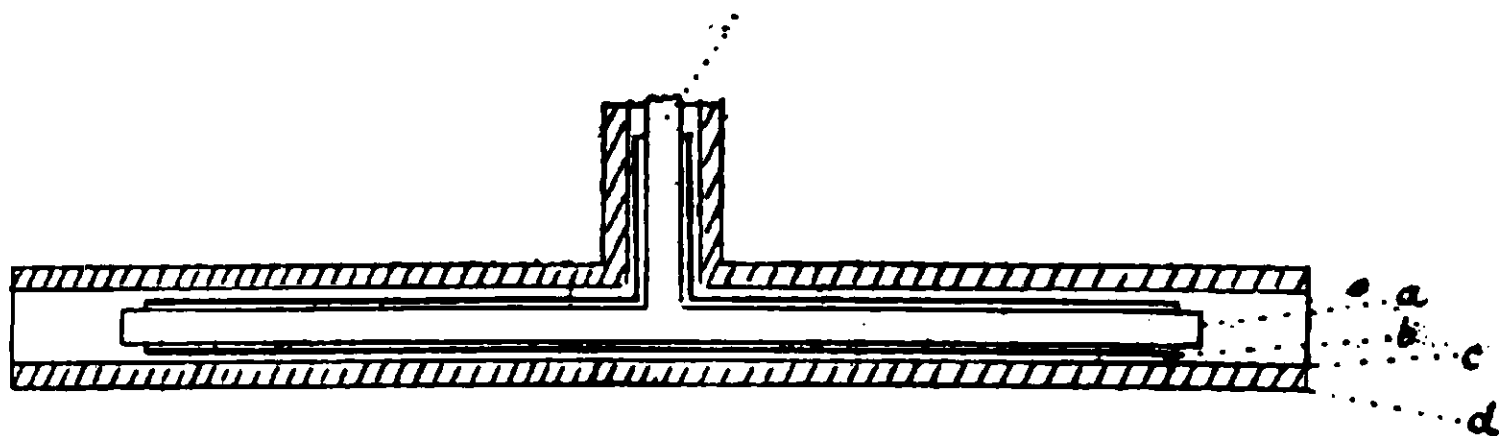



Fig. 1.

polarimetrici. La sua lunghezza è di 50 cm., ed al centro porta saldato normalmente un pezzo $a_1$ dello stesso tubo lungo 10 cm. circa. Tanto intorno ad *aa* che ad $a_1$ si dispongono pezzi di un tubo di rame *bb* dello spessore di 2 mm. e di diametro interno tale che il vetro entri in esso a dolce sfregamento.

Alle estremità *aa* sporge di 0,5 mm. da *bb* e così riesce facile chiudere il tubo con lastre di vetro a faccie parallele compresse contro le estremità di *aa* con molle tenute da viti ricavate nello spessore di *bb*. Sopra *bb* si dispongono pezzi di tubo d'ottone *cc* di diametro interno tale da ben aderire a *bb*, dello spessore di 2 mm. e sporgenti da *a* per 5 cm. e da $a_1$ per 2 cm. Su questo tubo di ottone si dispone della sottile carta d'amianto e su di essa si ravvolge a fitta spirale il filo conduttore isolato che deve essere percorso dalla corrente, avendo cura di fare un ravvolgimento uniforme e che arrivi alle estremità del tubo di ottone *cc*. Si ricopre il filo con vari avvolgimenti uniformi di carta e cartone d'amianto e si chiude il tutto in un tubo d'ottone *dd*. Anche il tubo laterale $a_1$ è circondato da identica disposizione. Siccome la spirale percorsa dalla corrente è più lunga (*cc*) del tubo polarimetrico $(aa)_1$ cosi il riscaldamento in *aa* è uniforme per tutta la sua lunghezza ; lo stesso dicasi pel tubo laterale $a_1$. Quantunque in $a_1$ si lasci ad ogni esperienza poco liquido, pure è necessario che $a_1$ sia riscaldato per tutta la sua lunghezza alla temperatura di *aa* se non si vogliono avere i disturbi sopra accennati.

La temperatura veniva determinata col seguente dispositivo per mezzo di coppie termoelettriche. All'estremità di un filo d'argento *k* di 0,1 mm. di spessore venivano saldati due fili di nichel *h* ed $h_1$ pure di 0,1 mm. ed aventi eguale lunghezza. Congiungendo le estremità

libere di $h$ ed $h_1$ attraverso un galvanometro è evidente che il galvanometro non darà deviazioni quando le due coppie termoelettromotrici che si sono costruite e che sono in opposizione si troveranno alla stessa temperatura; tanto più sensibile è il galvanometro e tanto più viene rilevata una piccola differenza di temperatura tra le due coppie termoelettriche. Una di queste coppie veniva per mezzo di tappo e fili di vetro introdotta per $a_1$ nel tubo polarimetrico; anche

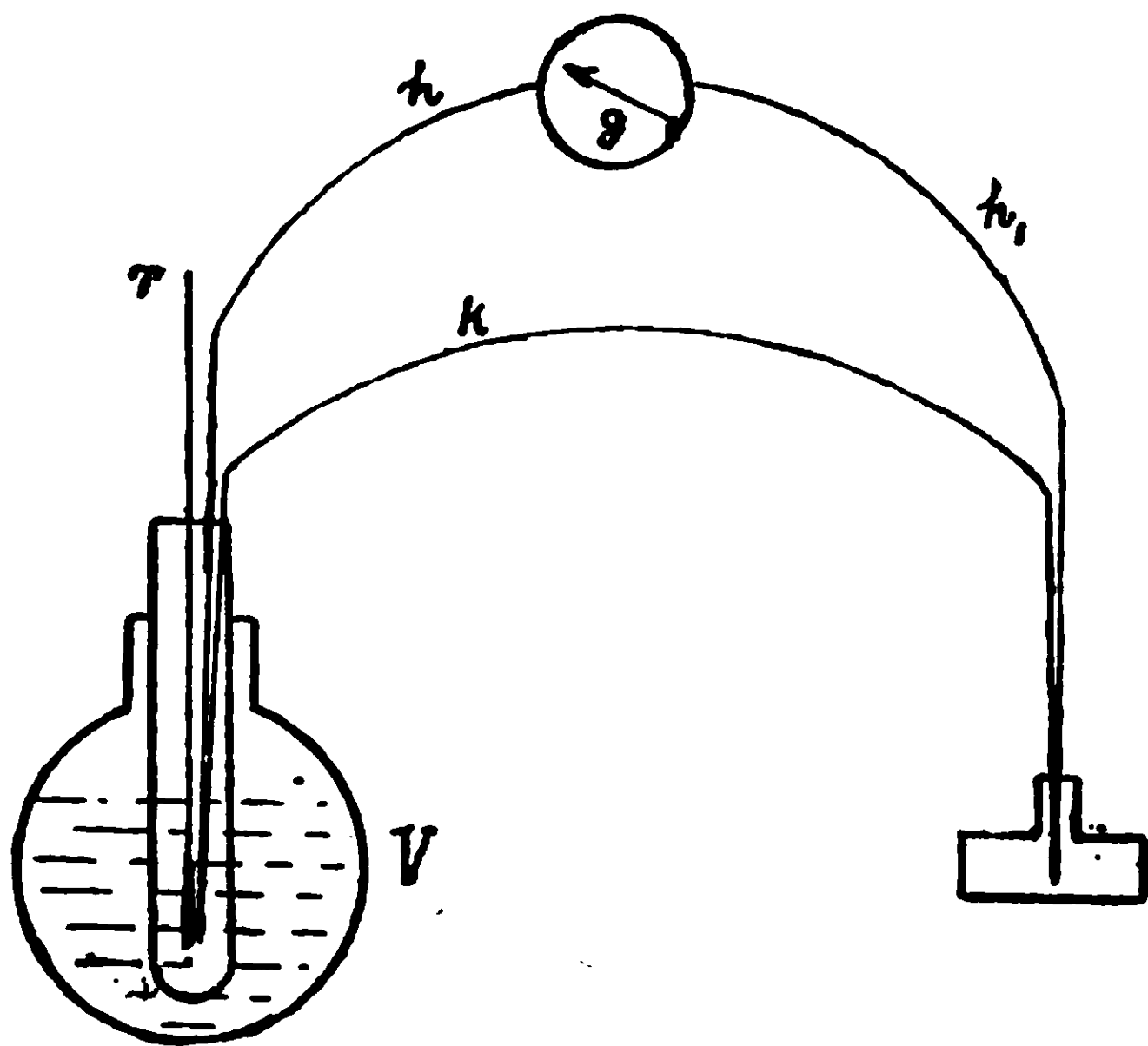



Fig. 2.

spinta fino ad attraversare tutto il tubo $aa$ non si avevano inconvenienti nella lettura polarimetrica.

L'altra coppia veniva, sempre per mezzo di fili di vetro, accoppiata al bulbo di un termometro $T_1$ ed il sistema veniva introdotto in un grosso tubo disposto al centro di un pallone V della capacità di 1,5 litri; nel tubo e nel pallone si introduceva acqua allo stesso livello; il bulbo del termometro doveva esserne interamente coperto. Quando la temperatura segnata dal termometro era diversa da quella del tubo polarimetrico il galvanometro dava deviazione: questa deviazione si poteva annullare scaldando o raffreddando il pallone V; al momento in cui la deviazione era nulla si leggeva la temperatura al termometro T. Le misure di temperatura erano molto precise

perchè il termometro portava segnato sulla scala 0,1 gradi, il galvanometro era un galvanometro corazzato disposto in modo che la variazione di 0,1 grado di T corrispondesse ad una deviazione di 4 cm. circa nella sua scala, la quantità d'acqua in V era torte in guisa da rendere. possibili variazioni molto lente di temperatura. Avvertiamo che le congiunzioni dei fili $h_1$ $h_1$ di nichel coi conduttori che vanno al galvanometro, ed i tasti che servivano ad inserire il galvanometro nel circuito delle due coppie termoelettriche, erano accuratamente preservati da possibili variazioni di temperatura, ed erano fatti in modo da non introdurre nel circuito forze termoelettromotrici che non fossero esattamente controbilanciate.

Colle descritte disposizioni riesce facile capire come si conduceva una serie di determinazioni. Si riempiva il tubo polarimetrico colla soluzione da studiare, avendo cura che il liquido penetrasse nel tubo laterale $a_1$ (che si teneva verticale) al massimo per 0,5 cm.. indi mediante l'accennata forcella e le viti di orizzontamento pure accennate si disponeva l'asse del tubo $aa_1$ nell'asse ottico del polarimetro. Si chiudeva $a_1$ col tappo che portava una delle pinze termoelettriche, e si abbassava questa nell'interno del tubo $aa_1$. Il maneggio richiesto pel riempimento e collocazione del tubo polarimetrico faceva sì che nel tubo (appena disposta l'esperienza) vi fosso sempre una temperatura maggiore di quella segnata da $T_1$ ed era necessario attendere parecchio per avere nel tubo la temperatura ambiente segnata da $T_1$ non convenendo, per l'uniformità di temperatura che deve dominare in $aa_1$ raffreddare il vaso V. Siccome una serie di determinazioni durava intorno alle otto ore, noi disponevamo l'esperienza alla sera e cominciavamo le osservazioni al mattino seguente, ed allora il galvanometro introdotto nel circuito non segnava deviazioni. Fatta la lettura al polarimetro, si elevava la temperatura nel tubo $aa$ mandando attraverso al filo che lo circondava una corrente un po' forte per qualche minuto e poi regolando l'intensità della corrente a seconda della temperatura che si voleva ottenere; l'elevazione di temperatura ad ogni minuto prodotta dalla corrente forte, e l'intensità di corrente necessaria per mantenere nel tubo $aa$ una determinata temperatura si conoscevano con una graduazione preliminare. Con un po' di pratica si era sicuri di avere nel tempo di 30 a 40 minuti una temperatura costante, almeno che nello spazio di mezz'ora non variava di 0,05 gradi, costanza

più che sufficiente pel nostro scopo. Ravvolgendo il tubo con un grosso feltro si raggiungeva una temperatura costante in modo quasi perfetto.

La formola che servì pel calcolo del potere rotatorio specifico $[\alpha_D]_t$ e la solita:

$$[\alpha_D]_t = \frac{100\,\alpha}{lc}$$

ed i simboli in tale espressione hanno per le nostre esperienze i seguenti usuali significati:

*t* è la temperatura dell'osservazione, determinata nel modo sopra descritto;

$\alpha$ è l'angolo di deviazione direttamente osservato al polarimetro;

*l* è eguale a 5 giacchè il tubo polarimetrico era stato lavorato in modo da avere l'esatta lunghezza di 50 cm. alla temperatura ordinaria; nei calcoli non si tenne conto degli allungamenti che tale dimensione subiva per le variazioni di temperatura dell'esperienza;

*c* è la concentrazione, intendendo con essa il numero di grammi di sale dell'alcaloide esaminato contenuti in 100 cc. di soluzione alla corrispondente temperatura; fu calcolata in base alla quantità reale dell'alcaloide senza tener conto dell'acqua di cristallizzazione eventuale del sale. Le soluzioni furono preparate $^M/_{10}$ e $^M/_{20}$ alle temperature prese come punto di partenza nella tavola I.

Pel calcolo delle concentrazioni era necessario conoscere la densità delle singole soluzioni alle diverse temperature; siccome le temperature da noi studiate oscillarono fra la temperatura ordinaria ed al massimo quella di 92°,7, così risolvemmo il problema determinando per ogni soluzione la densità a tre temperature: l'ordinaria, quella di 58°,1 (ebollizione dell'acetone) e quella di 80°,2 (ebollizione dell'alcool) [1]. Coi dati ricavati costruimmo delle curve che ci servirono per conoscere le densità alle temperature corrispondenti alle nostre determinazioni polarimetriche. Le densità furono determinate con picnometro del volume di circa 15 *cc*. operando nel modo solito;

[1] Alla pressione di 760 m.m. le temperature di ebollizione dell'acetone e dell'alcool sono rispettivamente 58°,1 ed 80°.2; nelle nostre determinazioni per tener conto della diversità della pressione le temperature vennero misurate direttamente ad ogni volta.

per la temperatura ordinaria i picnometri venivano lasciati, insieme ad un termometro, per un' intera notte in grandi masse di acqua (10 litri circa), per le altre due temperature si tenevano direttamente nei vapori di acetone o di alcool.

Nella seguente tavola (Tav. 1) sono riportati i risultati ottenuti per le densità sia di soluzioni di sali di alcaloidi isolati, sia di miscele; diamo solo i risultati che si riferiscono alle soluzioni da noi studiate al polarimetro. La tavola non ha bisogno di spiegazioni, solo avvertiamo che quando si parla di soluzioni di miscele $^{M}/_{10}$ e $^{M}/_{20}$ si intende soluzioni che in 1 litro contengono rispettivamente il decimo od il ventesimo del peso grammo molecola di entrambi gli alcaloidi, non di uno solo.

TAVOLA 1.

| SOLUZIONI | Densità alle temperature di | | Densità a 58° | Densità a 80° |
|---|---|---|---|---|
| Bisolfato di chinina $^{M}/_{10}$ . . . . . | 16°,3 | 1,0132 | 0,9975 | 0,9809 |
| » » » $^{M}/_{20}$ . . . . . | 19 ,5 | 1,0052 | 0,9919 | 0,9724 |
| Bisolfato di cinconina $^{M}/_{10}$ . . . . | 18 ,1 | 1,0121 | 0,9975 | 0,9793 |
| » » » $^{M}/_{20}$ . . . . | 18 ,1 | 1,0052 | 0,9908 | 0,9711 |
| Bisolfato ch. + Bisolfato cinc. $^{M}/_{10}$ . | 18 ,7 | 1,0256 | 1,0107 | 0,9930 |
| » » + » » $^{M}/_{20}$ . | 18 ,7 | 1,0130 | 0,9987 | 0,9811 |
| Bicloridrato di chinina $^{M}/_{10}$ . . . . | 21 ,9 | 1,0086 | 0,9997 | 0,9770 |
| » » » $^{M}/_{20}$ . . . | 21 ,9 | 1,0031 | 0,9905 | 0,9690 |
| Bicloridrato di cinconina $^{M}/_{10}$ . . . | 21 ,9 | 1,0080 | 0,9980 | 0,9750 |
| » » » $^{M}/_{20}$ . . . | 21 ,9 | 1,0026 | 0,9905 | 0,9720 |
| Bicloridrato ch + Bicloridrato cin. $^{M}/_{10}$ | 23 ,0 | 1,0180 | 1,0027 | 0,9853 |
| » » + » » $^{M}/_{20}$ | 23 ,0 | 1,0080 | 0,9952 | 0,9764 |

Crediamo inutile riportare le curve che ci servirono per base al calcolo delle densità alle diverse temperature.

Gli alcaloidi e sali impiegati furono acquistati dalla ditta Merck come chimicamente puri; per precauzione furono sottoposti ad opportune cristallizzazioni e precipitazioni. Sempre ne fu constatata la purezza con determinazioni di proprietà fisiche. Quando per inconvenienti di solubilità o per igroscopicità era difficile pesare una determinata porzione di sale, la soluzione veniva preparata pesando

l'alcaloide libero, aggiungendovi mediante soluzioni titolate la quantità teorica del corrispondente acido e portando a volume.

Si può avere un'idea sulle qualità dei composti e precisione dei metodi impiegati nelle nostre esperienze confrontando alcuni numeri da noi ottenuti con alcuni trovati da Hesse e registrati nel Landolt: Das optische Drehungsvermögen 2ª ediz. a pag. 589 pel bicloridrato di chinina, a pag. 590 pel bisolfato di chinina, ed a pag. 595 pel bicloridrato di cimconina

Nelle seguenti tavole dalla 2ª alla 9ª diamo i risultati delle nostre esperienze per soluzioni acquose di alcuni sali degli alcaloidi singoli. In esse nella:

1ª colonna sta il numero d'ordine delle esperienze;

2ª colonna (*temperatura*) sta la temperatura alla quale furono fatte le diverse letture polarimetriche;

3ª colonna (*volumi*) stanno i volumi assunti dalle soluzioni alle temperature diverse riferiti al volume corrispondente alla prima temperatura preso come eguale a 100° e calcolati in rapporto alle misure dilatometriche raccolte nella Tavola 1ª;

4ª colonna (*concentrazioni*) stanno le concentrazioni, vale a dire il numero di grammi di composto dell'alcaloide in questione sciolti in 100 *cc.* di soluzione. Tale concentrazione in grammi fu calcolata in base alla quantità reale dell'alcaloide senza tener conto dell'acqua eventuale del sale.

5.ª colonna ($\alpha$ *osservato*) l'angolo direttamente letto sul polarimetro se l'alcaloide (come nel caso della cinconina) ha potere rotatorio-positivo, e nel caso in cui l'alcaloide ha potere rotatorio negativo (chinina) si segua l'angolo complementare di quello direttamente letto [1];

[1] Il numero dato per $\alpha$ è sempre la media di almeno 5 letture concordanti. Per dare un'idea precisa delle nostre letture ne riportiamo due serie corrispondenti all'esperienza N. 6 fatta ad 85°.1 con soluzione M/10 di bicloridrato di chinina, ed all'esperienza N. 35 fatta a 45° colla soluzione M/20 di bicloridrato di cinconina:

| Letture corrispondenti | all'Esp. N. 6 | all'Esp. N. 35 |
|---|---|---|
| | — 40°,82 | 18,22 |
| | — 40.90 | 18,19 |
| | — 40,86 | 18,23 |
| | — 40,87 | 18,18 |
| | — 40,93 | 18,17 |
| | — 40,81 | |
| Media | — 40,86 | 18,20 |

6ª colonna ($[\alpha_D]t$) sta il potere rotatorio specifico dei vari composti calcolato con la formola precedentemente esposta:

$[\alpha_D]t = \frac{100\ \alpha}{l.\ c.}$ e coi valori riportati nelle colonne precedenti.

TAVOLA 2° - *Bicloridrato di chinina - Soluzione M/10*

| N° | Temperatura | Volumi | Concentrazioni | α osservato | $[\alpha_D]t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 21°,8 | 100,00 | 3,9700 | —45,55 | —228,02 |
| 2 | 35 ,3 | 100,58 | 3,9470 | —44,58 | —225,89 |
| 3 | 44 ,4 | 100,95 | 3.9327 | —44,13 | —224,47 |
| 4 | 57 ,4 | 101,50 | 3,9112 | —43,57 | —222,75 |
| 5 | 70 ,3 | 102,52 | 3,8724 | —42,37 | —218,82 |
| 6 | 85 ,1 | 103,80 | 3,8246 | —40.86 | —213,67 |

TAVOLA 3. *Bicloridrato di chinina - Soluzione M/20*

| N° | Temperatura | Volumi | Concentrazioni | α osservato | $[\alpha_D]t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 21°,5 | 100.00 | 1.9850 | —23,14 | —233,10 |
| 8 | 35 ,0 | 100,50 | 1,9750 | —22,59 | —228,75 |
| 9 | 44 ,5 | 100,85 | 1,9683 | —22,33 | =226,90 |
| 10 | 57 ,5 | 101,35 | 1,9540 | —21,80 | —223,12 |
| 11 | 71 ,3 | 102,58 | 1,9350 | —21,20 | —219,10 |
| 12 | 87 ,8 | 103,90 | 1,9105 | —20,65 | —216,20 |

TAVOLA 4. *Bisolfato di chinina — Soluzione M/10*

| N° | Temperatura | Volumi | Concentrazione | α osservato | $[\alpha_D]t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 13 | 15°,9 | 100,00 | 4,2200 | —44,77 | —212,18 |
| 14 | 31 ,5 | 100,60 | 4,1938 | —43,40 | —206,96 |
| 15 | 48 ,3 | 101,20 | 4,1580 | —42,27 | —203,92 |
| 16 | 63 ,2 | 102,00 | 4,1370 | —40,28 | —194,73 |
| 17 | 65 ,2 | 102,20 | 4,1290 | —39,98 | —193,55 |
| 18 | 78 ,5 | 103,25 | 4,0871 | —38,82 | —189,96 |

Tavola 5. *Bisolfato di chinina = Soluzione* $^{M}/_{20}$

| N⁰ | Temperatura | Volumi | Concentrazioni | α osservato | $[\alpha_D]_t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 | 16°,9 | 100,00 | 2,1100 | —22,86 | —216,77 |
| 20 | 34 ,8 | 100,52 | 2,0991 | —22,17 | —211,24 |
| 21 | 47 ,1 | 101,01 | 2.0890 | —21,46 | —205,46 |
| 22 | 61 ,1 | 101,60 | 2,0767 | —20,76 | —200,00 |
| 23 | 68 ,7 | 102,12 | 2,0660 | —20,27 | —196,00 |
| 24 | 80 ,0 | 103,00 | 2.0485 | —19,64 | —190,04 |
| 25 | 87 ,1 | 103,45 | 2,0148 | —19,22 | —188,43 |

Tavola 6. *Bicloridrato di cinconina — Soluzione* $^{M}/_{10}$

| N⁰ | Temperatura | Volumi | Concentrazione | α osservato | $[\alpha_D]_t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 26 | 20°,8 | 100.00 | 3,6700 | 37,71 | 205,50 |
| 27 | 36 ,9 | 100,48 | 3,6525 | 37,11 | 203,20 |
| 28 | 43 ,6 | 100,70 | 3,6445 | 36,77 | 201,80 |
| 29 | 54 ,5 | 101,00 | 3,6340 | 36,08 | 198,60 |
| 30 | 65 ,6 | 101,90 | 3,6017 | 35,11 | 194,97 |
| 31 | 68 ,5 | 102,50 | 3,5800 | 34,69 | 194,20 |
| 32 | 84 ,0 | 103,40 | 3,5500 | 33,97 | 192,80 |

Tavola 7. *Bicloridrato di cinconina — Soluzione* $^{M}/_{20}$

| N⁰ | Temperatura | Volumi | Concentrazioni | α osservato | $[\alpha_D]_t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 33 | 21°,7 | 100,00 | 1,8350 | 19,02 | 207,52 |
| 34 | 33 ,5 | 100,42 | 1,8274 | 18 51 | 202,60 |
| 35 | 45 ,1 | 100,82 | 1,8200 | 18,20 | 200,00 |
| 36 | 58 ,7 | 101,32 | 1,8110 | 17,85 | 197,10 |
| 37 | 71 ,0 | 102,30 | 1,7938 | 17.45 | 194,56 |
| 38 | 86 .7 | 103,60 | 1,7712 | 16,91 | 190,83 |

TAVOLA 8. *Bisolfato di cinconina — Soluzione* $^{M}/_{10}$

| N⁰ | Temperatura | Volumi | Concentrazioni | α osservato | $[\alpha_D]t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 39 | 17°,6 | 100,00 | 3,9200 | 38.22 | 195,00 |
| 40 | 31 ,9 | 100,48 | 3.9013 | 37,14 | 190,39 |
| 41 | 44 ,7 | 100,95 | 3,8832 | 36,31 | 187,02 |
| 42 | 55 ,2 | 101,30 | 3,8697 | 35,73 | 184,67 |
| 43 | 65 ,1 | 102,00 | 3,8430 | 34,96 | 181,99 |
| 44 | 79 ,1 | 103,25 | 3,7966 | 33,86 | 178,16 |
| 45 | 89 ,3 | 104,10 | 3,7656 | 33,05 | 175,53 |

TAVOLA 9. *Bisolfato di cincònina — Soluzione* $^{M}/_{20}$

| N⁰ | Temperatura | Volumi | Concentrazioni | α osservato | $[\alpha_D]t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 46 | 17°,6 | 100,00 | 1,9600 | 19,11 | 195,00 |
| 47 | 30 ,9 | 100,40 | 1,9522 | 18,58 | 190,35 |
| 48 | 45 ,2 | 101,05 | 1,9503 | 18,28 | 187,47 |
| 49 | 57 ,4 | 101,50 | 1,9310 | 17,82 | 184.28 |
| 50 | 68 ,5 | 102,50 | 1,9122 | 17,30 | 180,94 |
| 51 | 79 ,5 | 103,55 | 1,8940 | 16.83 | 177,74 |
| 52 | 89 ,1 | 104,40 | 1,8774 | 16,32 | 173,86 |

In base ai valori trovati per $[\alpha_a]t$ delle diverse soluzioni alle diverse temperature furono fatti 8 diagrammi corrispondenti alle otto tavole. Le curve di tali diagrammi (tutti abbastanza regolari) hanno servito di base pel calcolo del potere rotatorio teorico delle miscele [1].

Le esperienze relative a queste miscele (e per ora non possiamo pubblicare che lo studio relativo a quattro sole miscele binarie di sali) sono riassunte nelle seguenti quattro tavole, dalla 10ª alla 13ª.

[1] Le curve verranno date in una seguente pubblicazione.

In queste tavole i numeri registrati nelle prime tre colonne hanno lo stesso significato che nelle tavole da 2 a 9; nella

4ª colonna (*concentrazioni*) stanno le concentrazioni (grammi di sali in 100 *cc.* di soluzione) calcolate come è detto per le precedenti 8 tavole;

5ª colonna $[\alpha_D]'t$ stanno i valori del potere rotatorio specifico della chinina alle diverse temperature e concentrazioni quali risultano nelle tavole precedenti sotto l'indicazione $[\alpha_D]t$. Tali valori sono stati esattamente misurati sulle curve sopra descritte;

6ª colonna $[\alpha_D]^{\bullet}t$ stanno i valori del potere rotatorio specifico dei sali di cinconina, e per essi valgono le stesse osservazioni fatte per la colonna 5ª.

7ª colonna (*α osservato*) stanno i valori degli angoli direttamente letti al polarimetro (anche qui come per le tavole da 2 a 9 si tratta di medie) alle diverse temperature; tali angoli sono, per tutte le miscele studiate, sempre negativi, risultano cioè da $360^0 - \alpha$ veramente osservato;

8ª colonna (*α calcolato*) sono dati i valori degli angoli di rotazione che le varie soluzioni da noi sperimentate dovrebbero avere se i sali di chinina e di cinconina non influenzassero rispettivamente il loro potere rotatorio. Essi sono calcolati in base alla formola

$$[\alpha_D]t = \frac{c_1[\alpha_D]'t + c_2[\alpha_D]^{\bullet}t}{100}\ l$$

dove $c_1$ e $c_2$ sono le concentrazioni (grammi di sostanza in 100 *c.c.* di soluzione) dei sali di chinina e cinconina (colonna 4ª), $[\alpha_D]'t$ ed $[\alpha_D]^{\bullet}t$ sono i valori dei poteri rotatori specifici di tali sali (colonna 5ª e 6ª), l è la lunghezza del tubo in dm., e nel nostro caso eguale a 5;

9ª colonna stanno le differenze tra i valori trovati e quelli calcolati di α.

TAVOLA 10. — *Miscela di bicloridrato di chinina* ($^M/_{20}$) *con bicloridrato di cinconina* ($^M/_{20}$)

| N° | Temperatura | Volumi | Concentrazione chinina $c_1$ | Concentrazione cinconina $c_2$ | $[\alpha_D]'t$ | $[\alpha_D]''t$ | $\alpha$ osservato | $\alpha$ calcolato | $\alpha$ osservato — $\alpha$ calcolato |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 53 | 22°,4 | 100,00 | 1,985 | 1,835 | —233,0 | 207,0 | —4,58 | —4,13 | 0,44 |
| 54 | 40 ,0 | 100,70 | 1,971 | 1,822 | —227,8 | 201,2 | —4,36 | —4,11 | 0,24 |
| 55 | 49 ,4 | 101,10 | 1,960 | 1,817 | —225,4 | 199 0 | —4,35 | —4,01 | 0,34 |
| 56 | 64 ,4 | 101,90 | 1,948 | 1,801 | —221,1 | 195,7 | —4,17 | —3,92 | 0,25 |
| 57 | 76 ,5 | 102,75 | 1,932 | 1,785 | —218,0 | 193,2 | —4,03 | —3,82 | 0,21 |
| 58 | 90 ,7 | 103,80 | 1,912 | 1,767 | —215,8 | 189,4 | —3,92 | —3,90 | 0,02 |

TAVOLA 11. — *Miscela di bisolfato di chinina* ($^M/_{20}$ *con bisolfato di cinconina* ($^M/_{20}$

| N° | Temperatura | Volumi | Concentrazione chinina $c_1$ | Concentrazione cinconina $c_2$ | $[\alpha_D]'t$ | $[\alpha_D]''t$ | $\alpha$ osservato | $\alpha$ calcolato | $\alpha$ osservato — $\alpha$ calcolato |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 59 | 13°,6 | 100,00 | 2,110 | 1,960 | —217,4 | 196,0 | —3,30 | —3,78 | —0,48 |
| 60 | 27 ,8 | 100,35 | 2,100 | 1,953 | —213,2 | 191,2 | —3,11 | —3,76 | —0,45 |
| 61 | 42 ,7 | 100,88 | 2,090 | 1,943 | —207,6 | 188,0 | —3,00 | —3,44 | —0,44 |
| 62 | 52 ,7 | 101,32 | 2,082 | 1,933 | —203,5 | 185,7 | —2,96 | —3,24 | —0,28 |
| 63 | 65 ,6 | 102 05 | 2,065 | 1.920 | —198,0 | 181,9 | —2,86 | —2,97 | —0,11 |
| 64 | 77 ,2 | 103,00 | 2,048 | 1,903 | —192,6 | 177,8 | —2,68 | —2,75 | —0,07 |
| 65 | 86 ,2 | 103,80 | 2,026 | 1,889 | —188,8 | 174,8 | —2,51 | —2,62 | —0,11 |

TAVOLA 12. — *Miscela di bicloridrato di chinina* ($^{M}/_{10}$) *con bicloridrato di cinconina* ($^{M}/_{10}$)

| N° | Temperatura | Volumi | Concentrazione chinina $c_1$ | cinconina $c_2$ | $[\alpha_D]'t$ | $[\alpha_D]''t$ | $\alpha$ osservato | $\alpha$ calcolato | $\alpha$ osservato — $\alpha$ calcolato |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 66 | 24,4 | 100,00 | 3,970 | 3,670 | —228,0 | 205,3 | —7,31 | —7,54 | —0,23 |
| 67 | 38,1 | 100,65 | 3,944 | 3,646 | —225,4 | 203,1 | —7,25 | —7,42 | —0,17 |
| 68 | 50,6 | 101,18 | 3,910 | 3,630 | —223,5 | 200,0 | —7,06 | —7,39 | —0,33 |
| 69 | 74,8 | 102,75 | 3,850 | 3,572 | —217,4 | 193,8 | —6,70 | —7,24 | —0,54 |
| 70 | 90,8 | 104,00 | 3,817 | 3,562 | —212,2 | 191,8 | —6,41 | —6,34 | +0,07 |

TAVOLA 13 — *Miscela di bisolfato di chinina* ($^{M}/_{10}$) *con bisolfato di cinconina* ($^{M}/_{20}$)

| N° | Temperatura | Volumi | Concentrazioni chinina $c_1$ | cinconina $c_2$ | $[\alpha_D]'t$ | $[\alpha_D]''t$ | $\alpha$ osservato | $\alpha$ calcolato | $\alpha$ osservato — $\alpha$ calcolato |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 71 | 14°,5 | 100,00 | 4,220 | 3,920 | —210,0 | 193,6 | —5,20 | —6,36 | —1,16 |
| 72 | 29 ,4 | 100,38 | 4,203 | 3,901 | —207,8 | 191,2 | —5,13 | —6,35 | —1,22 |
| 73 | 41 ,7 | 100,82 | 4,186 | 3,888 | —203,8 | 187,8 | —5,06 | —6,15 | —1,09 |
| 74 | 52 ,9 | 101,22 | 4,170 | 3,873 | —199,2 | 184,4 | —4,91 | —5,82 | —0,91 |
| 75 | 63 ,5 | 101,92 | 4,141 | 3,846 | —194,4 | 182,6 | —4,76 | —5,24 | —0,48 |
| 76 | 80 ,5 | 103,80 | 4,065 | 3,776 | —188,7 | 177,0 | —4,50 | —4,93 | —0,53 |
| 77 | 92 ,7 | 104,40 | 4,042 | 3,755 | —186,2 | 175,0 | —4,35 | —4,80 | —0,45 |

Non abbiamo per ora potuto estendere ad altri composti di alcaloidi o ad altre miscele le nostre esperienze essendo attualmente uno di noi impedito; ci interessano pure le soluzioni e miscele di alcaloidi liberi in vari solventi. Ci sentiamo però sino da ora in grado di fare alcune deduzioni concernenti al problema, accennato nell'introduzione, della determinazione polarimetrica quantitativa di miscele di alcaloidi della china.

Intanto cominciamo a notare che non vanno considerati i risultati delle due esperienze 54 e 72 giacchè tanto si scostano dagli altri da far supporre che siavi stato qualche grossolano errore nella lunga serie di operazioni da cui derivano.

Osservando l'insieme dei valori registrati nell'ultima colonna delle tavole 10-11-12-13 risulta subito che esiste l'influenza reciproca che i vari alcaloidi esercitano sul loro rispettivo potere rotatorio giacchè sono abbastanza rilevanti le differenze tra $\alpha$ osservato ed $\alpha$ calcolato; risulta pure che tale differenza tende a diminuire coll'elevarsi della temperatura come si era previsto nel principio di questo lavoro. La tavola 12 parrebbe accennare ad un'influenza inversa, però alla temperatura di 90°,7 (Esp. 70) il valore della differenza diventa 0,07.

Ad onta che le differenze tra i valori di $\alpha$ osservato e calcolato tendano a diminuire col crescere della temperatura, non si può dire che in tutti i casi esse tendono a scomparire nei campi delle nostre osservazioni. Infatti mentre le differenze 0,02 e 0,07 corrispondenti alle esperienze 58 e 70 delle tavole 10 e 12 di miscele di bicloridrati si possono ritenere nulle in quanto si possono eguagliare ad errori di esperienza, lo stesso non si può dire per le ultime differenze nelle tavole 11 e 13 rispondenti a miscele di bisolfati. Nella tavola 11 i valori —0,11 (Esp. 63), —0.07 (Esp. 64), —0,11 (Esp. 65) e nella tavola 13 i valori —0,48 (Esp. 75), —0.53 (Esp. 76), —0,45 (Esp. 77) accennano piuttosto che se le differenze in discussione sulle prime diminuiscono al crescere della temperatura, oltre però un certo limite tali differenze anzichè annullarsi si mantengono costanti.

Sembra pertanto che se in alcuni casi la determinazione quantitativa polarimetrica di miscele *di sali* di alcaloidi della china è possibile perchè le differenze in questione si annullano, ciò non sia generale; e solo ulteriori esperienze potranno mostrare se è possibile trovare un certo numero di acidi pei quali avverandosi l'annullamento delle differenze tra i valori di $\alpha$, si renderà possibile la soluzione del problema analitico sopra posta. Notiamo che il problema può trovare conveniente soluzione dallo studio di soluzioni di alcaloidi liberi e loro miscele.

Allo stato attuale del nostro studio, riferendoci alle considerazioni di indole generale fatte al principio di questa memoria, possiamo aggiungere alle conclusioni sopra dette l'altra, che risulta dalle

tavole 2 a 9: il pofere rotatorio specifico delle soulzioni acquose dei sali di alcaloidi da noi studiate tende a diminuire al crescere della temperatura; la diminuzione è più sentita per le soiuzioni $^{M}/_{20}$ che per la $^{M}/_{10}$, cioè è più sentito colla diluizione come risulta facendo le differenze fra i valori estremi di $(\alpha_a)_t$ per ogni singola tavola.

Torino — Laboratorio di Chimica applicata ai materiali da costruzione del R. Politecnico.

# Peso molecolare dell'acqua in soluzione in alcune anidridi e nelle soluzioni in genere di GIUSEPPE ODDO. Nota III sull'acqua nei suoi diversi stati (*).

(Giunta il 31 dicembre 1915).

1. Nella letteratura si riscontrano le seguenti determinazioni del peso molecolare M dell'acqua allo stato di soluzione:

| Numero d'ord. e di nota | Autore — Anno | Solvente | Temp. cong. | K | Concentraz. | M |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Eykman, 1889. | Fenolo | 38° | 74 | 0,89–1,31 | 19,7–20,2 |
| | » | p. toluidina | 42 ,5 | 53 | 0,45–1,58 | 29,7–34,5 |
| 2 | Jones e Murray 1903 | Ac. acetico | 17 | 39 | n0.64–12 | >H₂O→>H₄ |
| | » | Ac. formico | 8 | 28 | | <dei preced |
| 3 | Bruni e Manuelli 1904-1905 | Uretano | 48 ,7 | 51,4 | | Mol sempli |
| | » | Acetamide | 82 | 36,3 | | » |
| | » | Cianuro d'etilene | 54 ,5 | 183 | | » |
| 4 | Lespieau, 1905 | Ac. cianidrico | 13 ,8 | 20 | Non dette | 18,9–25,7 |
| 5 | Hantzsch, 1908 | Ac. solforico assoluto | 10 ,48 | 70,02 | 0,04–0,43 | 10,2–12,0 |
| 6 | G. Oddo e Scandola, 1908-1909 | Ac. solforico assoluto | 10 ,43 | 68,07 | 0,38–4,58 | 10,08–11, |
| 7 | E. Mameli, 1909 | Ac. monocloro - acetico | 61 ,2 | 52 | 0,49-12,15 | 19,10–26, |

(*) Vedi Nota I: Peso molecolare dell'acqua allo stato di vapore saturo da — 20 a + 270°. Gazz. chim. ital., *45*, I, 319; e Nota II: Ionizzazione spontanea del vapor acqueo dell'atmosfera e sua importanza nell'economia naturale. Ibid., 395 (1915).

(¹) Zeits. phys. Ch., *4*, 503 (1889).

(²) Amer. chem. Journ., *30*, 193, e Chem. Zentr., (1903), II 927.

(³) Le memorie orig. sono nella Zeit. f. Elektrochemie, *10*, 601 (1904) e *11*, 860 (1905) e non le ho potuto consultare. Nessun dato si trova nei riassunti del Chem. Zentr. (1904), II, 869 e (1906), I, 182. Il giudizio riportato in M si legge nella memoria del 1910 di Bruni ed Amadori sottosegnata (nota 8), a pag. 40.

(⁴) Comptes Rendus, *140*, 855 (1905). L'autore ha calcolato i valori di K; io invece i valori di M, assumendo K = 20, fornito dagli altri prodotti ivi cimentati dall'A.

(⁵) Zeit. phys. Chem., *61*, 275 (1908).

(⁶) Gazz. chim. it., *38*, I, 611 e *39*, I, 578; e Zeits. phys. Chem., *62*, 2, 250 (1908) e *66*, 2. 147 (1909).

(⁷) Gazz. chim. it., *30*, II, 584 (1899).

| e di nota | Autore — Anno | Solvente | Temp. cong. | K | Coucentraz. | M |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | Bruni e Amadori 1810 | Bromoformio | 8 | 144 | 0,01-0.02 | 18,9-25,5 |
| | » | Bromuro d'etilene | 8 | 118 | 0,01-0,02 | 21,2-23,2 |
| | » | Dimetilanina | 1,96 | 58 | 0,03 | 22,1-23,8 |
| | » | p. toluidina | 42,1 | 53 | 0,33-3,05 | 18,8-24,4 |
| | » | ossalato dimetilico | 40,8 | 52,9 | 0,08-1,82 | 20,6-35,9 |
| | » | Succinato dimetilico | 19,5 | 55,5 | 0,24-2,13 | 21,3-32,5 |
| | » | Veratrolo | 22,5 | 64 | 0,05-1,12 | 17,6-30 |
| ) | W. Unkowskaia, 1913 | Ossido d'etilene | p. e. 12,5 | — | 0,012-6,20 | Mol. sempl. |
| .0 | Paternò e Sulimei, 1913 | Ac. acetico | 17 | 39 | diagramma | — |
| .1 | Pratolongo, 1913 | Cianamide | 42,9 | 40 | 1,76-4,9 | 25,3-27 |
| .2 | Turner e Pollard, 1914 | Nitrobenzolo | 6 | 70 | 0.048-0,087 | 23,5-20,7 |
| 3 | G. Oddo, 1914 | Nitrobenzolo | 6 | 70 | 0,31-0,38 | 18,5-19 |
| | | Ac. acetico | 17 | 39 | 0,23-6,52 | 21,0-29,1 |

(8) Gazz. chim. it., *40,* II, 1 (1909).

(9) Chem. Zentr. (1913), II, 1559.

(10) Gli AA. studiano il sistema a tutte le concentrazioni, senza calcolare il peso molecolare. Il diagramma da loro ricavato concorda con quelli ottenuti da Rudorff, De Coppet ecc.

(11) Vedansi notizie in fine di questa mia memoria.

(12) Journ. chem. Soc., *105,* 1763 (1914).

(13) Gazz. chim. it., XLV, I. 429 e 434 (1914).

Le determinazioni eseguite finora, come si vede, non sono poche; ma i risultati ottenuti coi vari solventi non concordano, e variano quasi in tutti in modo notevole con la concentrazione. Nessuna conclusione si può quindi ricavare sulla grandezza molecolare dell'acqua, nel guardarli come si presentano. Evidentemente fenomeni diversi si compiono in ciascuna di queste soluzioni, che vengono a modificarla e mascherarla.

2. Con l'acido solforico mostrammo io e Scandola che si forma l'ac. monoidrato $H_4SO_5$, sul cui comportamento in quella soluzione saranno dati maggiori dettagli in un prossimo lavoro. Per tutti gli altri solventi gli autori che li hanno impiegato o non hanno dato alcuna interpretazione dei valori ricavati, ovvero li hanno messo a confronto con quello della molecola semplice dell'acqua, $H_2O$, ammessa da loro, a priori, come vera, per poter giudicare se quel dato solvente abbia agito da associante o da dissociante. È un'usanza rutinaria questa, seguita ancora da alcuni, la quale, tra le altre cose, può condurre ad emettere un giudizio perfettamente opposto allo stato reale delle cose, come dirò in nota [1]. Essa è dovuta, essenzialmente

[1] Sarebbe tempo di abbandonare questa usanza, anzitutto per non lasciare la crioscopia nello stato, dirò così, infantile, in cui, p. es. cadde la farmacologia, quando i suoi cultori, malgrado l'insegnamento che avevano avuto dai classici lavori fondamentali di Cl. Bernard, si limitarono a ricercare se un dato farmaco nuovo agiva da eccitante o da paralizzante; finchè, come per irrisione, risultò che tutti i prodotti si comportano in un senso e nell'altro, secondo la dose. Allora l'indagine ritornò a raffinarsi e nobilitarsi.

Pei solventi si può dire qualche cosa di simile: ciascuno di essi deve agire assieme da dissociante e da associante, secondo la concentrazione, per necessità di legge di equilibrio. Soltanto i fattori dell'equilibrio medesimo variano dall'uno all'altro con la medesima sostanza disciolta, a causa delle diverse azioni chimiche che intervengono.

Inoltre nel giudicare che un dato solvente si comporta da associante o da dissociante, riferendone i risultati ad una grandezza molecolare qualunque della sostanza disciolta, ammessa a priori come la vera, il nostro giudizio manca di base. Nulla difatti ci garantisce che tale valore non possa essere il doppio o la metà del vero, e che quindi debba giudicarsi dissociante il solvente che abbiamo ritenuto associante, o viceversa nel caso opposto, come ho accennato nel testo.

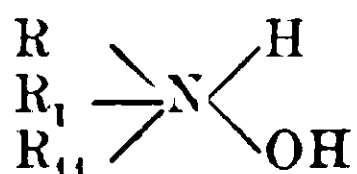
Poichè l'argomento me lo permette, dirò pure che superficialità rutinarla ancora meno giustificabile mi pare si riscontri nel campo analogo alla crioscopia, che è la così detta analisi termica. Non è raro il caso di vedere degli sperimentatori, dopo numerosi lavori vuoti o quasi per la chimica, riuscendo a trovare segnalata nella curva di solidificazione di un si-

all'ipotesi di Nernst, dimostrata oramai erronea, sulla relazione che esisterebbe tra potere dielettrico e quello associante o dissociante dei solventi.

Per liberarci dalla preoccupazione che potrebbero destare tali infondati giudizi prima di passare all'esposizione delle ricerche che fanno argomento di questo lavoro, sarà bene cercare di definire se l'acqua nel disciogliersi in quei solventi abbia veramente reagito con essi, ed in che modo.

Tutti i solventi di cui si è fatto uso si possono dividere nei seguenti gruppi di funzione diversa, ai quali basterà applicare le comuni nozioni di chimica per avere gli ammaestramenti di cui andiamo in cerca.

1. Gruppo. *Basi ammoniche:* p-toluidina $CH_3.C_6H_4.NH_2$; uretano $H_2N.COOC_2H_5$; acetamide $CH_3.CO.NH_2$; dimetilanilina $C_6H_5N(CH_3)_2$; cianamide $CN.NH_2$. Combinandosi con l'acqua danno gl'idrati d'ammonio corrispondenti:

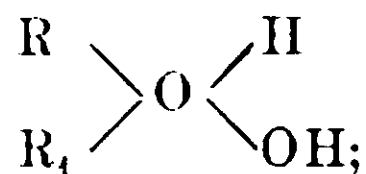
$$\begin{matrix} R \\ R_I \\ R_{II} \end{matrix} \Big\rangle N \Big\langle \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$$

Se ammettiamo subito, come verrà dimostrato qui appresso, che la molecola iniziale dell'acqua sia la dimera $H_4O_2$, o diidrolo, in soluzione in queste sostanze presenterà peso molecolare semplice $M=18$, se verrà tutta impiegata a formare quest'idrati; ovvero più grande, sino ad avvicinarsi ad $M=18.2=36$, quanto maggiore sarà il numero di molecole di diidrolo che saranno rimaste inalterate. Ciò avverrà in relazione col grado di stabilità dei detti idrati di ammonio alle corrispondenti temperature di fusione del solvente, che nei corpi sudetti sono molti diversi; e cioè rispettivamente 42,5; 48,7; 82; 1,96 e 42,9, fatto questo di cui nessuno ha tenuto conto finora.

2. Gruppo. *Basi ossoniche:* Ossalato dimetilico: $\begin{matrix} CO.OCH_3 \\ | \\ CO.OCH_3 \end{matrix}$; succi-

**stema la probabilità della formazione di un composto defiuito. anzichè tentare d'isolarlo e far seguire all'opera di scandaglio, che viene compita oramai dall'apparecchio, quella intelligente del chimico, lo trascurano e vanno oltre. Pertanto quei supposti composti restano più o meno allo stato d'ipotesi piccole; e può darsi anche dannose, perchè possono distogliere altri dalla pura ricerca chimica, la sola che conduce alla scoperta sicura di nuove serie di prodotti, di nuove forme di combinazioni.**

nato di metilico: $\begin{matrix} H_2C-CO.OCH_3 \\ | \\ H_2C-CO.OCH_3 \end{matrix}$ ; veratrolo $C_6H_4(OCH_3)_2$ ; ossido di etilene: $O\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ ; ed in parte anche l'uretano sudetto; coi p. f. rispettivamente 40,8; 19,5, 22,5 e 12,5, ed il p. e. 12,5 per l'ultimo termine.

Con l'acqua tendono a formare gl'idrati d'ossonio corrispondenti:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \rangle O \langle \begin{matrix} H \\ OH; \end{matrix}$$

quindi gli effetti crioscopici saranno della stessa natura di quelli delle basi ammoniche.

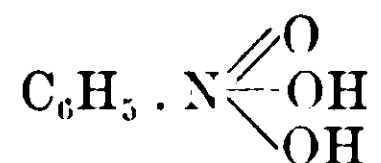
3° Gruppo. *Acidi:* acetico, formico, cianidrico, solforico, monocloroacetico ed il fenolo, i cui p. f. sono rispettivamente 17; 8; — 13,8; 10,43; 61,2 e 38. L'acqua, com'è noto, forma con essi, in tutto o in parte, secondo i casi, prodotti d'addizione $R\text{-}C\,(OH)_3$, $SO\,(OH)_4$; ovvero i sali di ossonio come $N{\equiv}C\,.\,OH_3$; $C_6H_5O\,.\,OH_3$.

Sono dunque tutti di natura instabile i composti che tendono a prendere origine con questi tre primi gruppi; la loro formazione si deve attribuire alla preponderante azione di massa, che il solvente è in grado di esercitare; perciò possono sfuggire ai tentativi per separarli allo stato puro, eccetto qualche termine, come p. es. l'ac. sudetto $SO\,(OH)_4$, che perciò, a differenza degli altri, presenta col crescere della concentrazione una grande costanza di comportamento crioscopico. Inoltre questi idrati e sali talvolta vengono ionizzati dal resto del solvente, come avviene appunto con $SO\,(OH)_4$, ovvero associati.

Si deve a tutto ciò se il peso molecolare dell'acqua viene a variare così notevolmente col mutare del solvente e delle concentrazioni in ciascuno di essi,

4° Gruppo. *Prodotti neutri:* cianuro d'etilene $\begin{matrix} CH_2\,.\,CN \\ | \\ CH_2\,.\,CN \end{matrix}$ ; bromoformio $CHBr_3$; bromuro d'etilene $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$ ; nitrobenzolo $C_6H_5\,.\,NO_2$, i cui p. f. sono rispettivamente 54,5; 8; 8; 6. In vero questi composti erano i meno indicati per una determinazione del peso molecolare

dell'acqua; perchè agitandoli assieme per ottenere la soluzione, i primi tre s'idrolizzano, ed il nitrobenzolo verosimilmente si comporta come un'anidride, che addiziona acqua per dare l'acido:

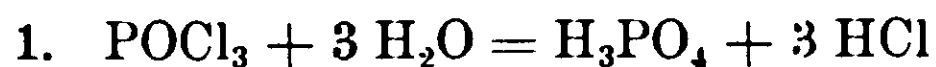
$$C_6H_5 . N \begin{matrix} \nearrow O \\ \leftarrow OH \\ \searrow OH \end{matrix}$$

Malgrado tutte queste difficoltà, vedremo nel comma 4 che anche da alcuni di questi dati sperimentali, modificando il metodo di calcolarli, ricaveremo indicazioni decisive sulla grandezza molecolare dell'acqua in quelle soluzioni.

3. Non mi sembrando facile trovare un solvente col quale si potessero evitare tali reazioni latenti, ho pensato fare uso di quelli che con l'acqua evidentemente reagiscono, cioè delle anidridi. Ho scelto però quelle che nel reagire formano un grande numero di particelle crioscopicamento attive, affinchè il principio della reazione potesse essere segnalato da una forte ed anormale discesa del punto di congelamento.

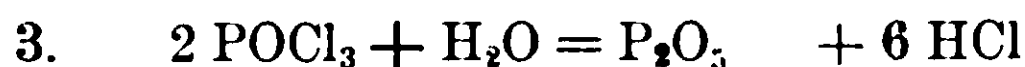
Per la riuscita delle ricerche occorreva trovare dei termini nei quali intercedesse un tempo sufficiente per una determinazione crioscopica tra il momento in cui si ha la soluzione pura e semplice, nel senso fisico cioè di allontanamento delle molecole iniziali inalterate, e quello in cui la reazione tra solvente ed acqua incomincia a manifestarsi.

Si sono mostrate finora adatte allo scopo l'ossicloruro di fosforo ed il tetrossido di azoto.

Il primo con molta acqua reagisce secondo l'equazione:

$$1. \quad POCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_4 + 3\,HCl$$

Con poca acqua trovai parecchi anni addietro ([1]) che reagisce nei seguenti modi:

$$2. \quad 2\,POCl_3 + H_2O = P_2O_3Cl_4 + 2\,HCl$$

$$3. \quad 2\,POCl_3 + H_2O = P_2O_5 \quad + 6\,HCl$$

Besson ([2]) aveva prima constatato soltanto la 3. ed inoltre la seguente altra reazione:

$$4. \quad POCl_3 + H_2O = PO_2Cl + 2\,HCl$$

che io non riuscii ad osservare.

([1]) Gazz. chim. ital. *29*, II, 330 (1899).
([2]) Comptes Rendus. *124*, 1099 (1897). Vedi anche Gmelin-Kraut, Handbuch anorg. Ch. I. III, 331.

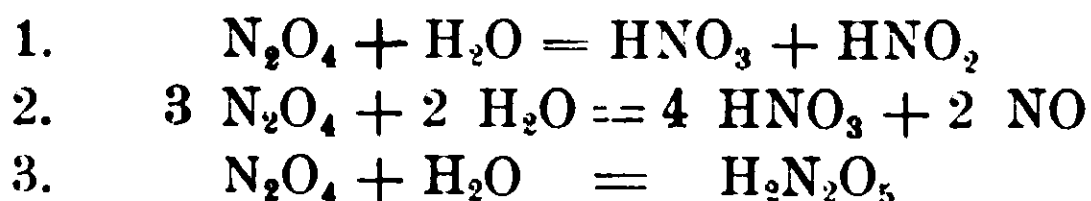
Di queste quattro reazioni possibili la 1. è quella che fornisce minor numero di particelle crioscopicamente attive, cioè per 3 mol. di $H_2O$ solo 4 mol. di prodotti di reazioni; che però, essendo degli acidi, si sarebbero in parte ionizzati in quel solvente, secondo la dimostrazione che ne abbiamo dato io e la Dott. Mannessier [1], arrivando così circa al rapporto 1 : 2. Ma alle concentrazioni usate, siccome esige eccesso di acqua, questa reazione non avviene o solo molto limitatamente.

Più probabili, per la medesima ragione, apparivano le reazioni, 2, 3 e, se si vuole, anche la 4, con le quali il numero delle particelle crioscopicamente attive che ciascuna mol. di $H_2O$ viene a fornire, compresa la ionizzazione, arriva da 4 a 5, rendendo così molto sensibile il principio del fenomeno.

Operando con tutte le cure, che indicherò nella parte sperimentale, son riuscito a determinare il peso molecolare dell'acqua in questo solvente prima, o quasi, che avessero incominciato a reagire tra loro. La prova migliore è che i valori ottenuti in parecchie determinazioni risultarono abbastanza concordanti, data la natura della esperienza, e sono più vicini a 36, grandezza molecolare di $H_4O_2$, anzichè a 18 richiesto per la molecola $H_2O$.

L'altra anidride di cui ho potuto fare uso come solvente è il tetrossido d'azoto. L'ho trovato utile a questo scopo per caso, nell'esecuzione delle mie ricerche intorno alla costituzione di questa sostanza. pubblicate poco tempo addietro [2].

Ho mostrato ivi che delle tre seguenti possibili equazioni, che possono intervenire:

1. $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$
2. $3\ N_2O_4 + 2\ H_2O = 4\ HNO_3 + 2\ NO$
3. $N_2O_4 + H_2O = H_2N_2O_5$

si sarebbe ottènuta per l'acqua con la:

| | | |
|---|---|---|
| 1. | un peso molecolare | = 18 |
| 2. | » » variabile da | 12 a 36 |
| 3. | » » » sino a | $\infty$ |

con questa anidride son risultati a piccole concentrazioni numeri che coincidono quasi con la grandezza 36 richiesta per il diidrolo $H_4O_2$.

(1) Gazz, chim. ital. *42*, II, 194 (1912).
(2) Gazz. chim. ital. *45*, I, 428 (1915).

Continuando ad aggiungere acqua, i valori salgono rapidamente, con contemporanea separazione di un prodotto oleoso. che non è improbabile sia l'acido nitrosico, da me messo in vista in quella memoria.

4. Confortato dal sussidio di queste ricerche, ho voluto ritornare alle determinazioni negli altri solventi, registrate nella letteratura e riportate avanti. e calcolare per differenza i risultati delle esperienze fatte in serie. E' il metodo di calcolo introdotto da me e Scandola [1], adatto a rendere servizi veramente decisivi nella determinazione della grandezza molecolare per mezzo della crioscopia. Talvolta difatti un comportamento anormale alle prime concentrazioni diventa regolare in quelle successive, perchè viene corretto, per legge d'equilibrio, il fenomeno secondario che ne alterava i risultati. Calcolando in serie, la deviazione anormale delle prime determinazioni viene introdotta nelle successive; invece per differenza viene eliminata.

Nel caso nostro era da attendersi che alcuni di quegli idrati, di cui ho parlato al comma 3, avessero poca stabilità e quindi una limitata estenzione di formazione, oltrepassata la quale si sarebbe avuta soltanto la soluzione vera e propria, se non in modo assoluto con grande approssimazione, sufficiente ad indicare la grandezza vera della molecola dell'acqua.

Pur troppo però di tutte quelle esperienze poche si prestarono al mio scopo; perchè di alcune non venne pubblicata la concentrazione, e di altre fu composta dagli autori una serie unica, raccogliendo i dati di serie diverse, inframettendo i numeri per ordine crescente di concentrazione.

Dai casi che potei prendere in esame risultò che anche in tutti questi solventi, dopo le prime concentrazioni, tende a prevalere di solito per l'acqua la molecola del diidrolo.

Difatfi con la p.toluidina, studiata da Eykmann, si ricava per la seconda concentrazione e la terza (1,52-2,42 %) M = 33,4 e 38,8; con l'ac. monocloroacetico di Mameli dalla concentrazione di circa 4,4 a 12,8% M = 26,8 a 29,1; con la cianamide di Pratolongo dalla concentrazione 0.18 a 0,22 e più % M = 26,1 a 33,0; e con l'ac. acetico da me pubblicato dalla concentrazione 2,2 a 5,1 M = 28,5 a 33,5. Fa eccezione l'ac. solforico, per il quale anche sino alla concentratrazione elevata di 4,577 % io e Scandola trovammo che continua

(1) L. c.

ad essere M = 11,91, in relazione con la stabilità del prodotto $SO(OH)_4$, che in esso si forma, come ho accennato avanti.

5. Son riuscito pertanto a determinare il peso molecolare dell'acqua in soluzione ricorrendo a due artifizi opposti. Facendo uso delle anidridi ho eseguito la lettura termometrica prima che l'acqua avesse reagito; impiegando gli altri solventi, per mezzo del calcolo dei risultati per differenza, ho potuto avvalermi invece delle determinazioni nelle quali l'acqua aveva cessato di reagire. Nelle due condizioni ho trovato concordemente che l'acqua è formata in prevalenza da molecola di diidrolo, $H_4O_2$, le quali presentano una certa stabilità rispetto ai reagenti diversi, e costituiscono quindi una specie chimica a sè, diversa da quella del monoidroio, $H_2O$. Sono perciò le molecole del diidrolo che caratterizzano lo stato liquido, come mostrai che le molecole dell'idrolo nelle condizioni ordinarie prevalgono e caratterizzano il vapore saturo.

Mentre sotto quest'ultimo stato mi riuscì facile dimostrare in quale modo variano con la temperatura, e quindi con la pressione, i prodotti di dissociazione $\overset{+}{H}$ e $\overline{O}H$, e quello di associazione $H_4O_2$, che si trovano assieme all'idrolo; altrettanto non posso dire per lo stato liquido, con le cognizioni forniteci da queste ricerche; perchè il metodo crioscopico non è abbastanza sensibile per permettere ciò. La crioscopia inoltre non fornisce mai valori assoluti, a causa delle inevitabili azioni chimiche, che sempre intervengono, assieme alla soluzione, comunque si operi.

Però diversi fatti di altro ordine, che vedrò in altro lavoro se sono adatti ed esatte misure, ci autorizzano ad ammettere fin da ora che il numero delle molecole d'idrolo, che si trovano assieme a quelle del diidrolo a costitutre l'acqua liquida, dev'essere molto limitato. Per citarne uno, è noto come le soluzioni, comunque concentrate, di anidride solforosa o carbonica nell'acqua contengano sempre, assieme a buona quantità d'anidride libera, gl'idrati corrispondenti, che rendono l'acqua conduttrice dell'elettricità. Perchè ciò possa avvenire per le forme d'equilibrio a cui danno luogo le due soluzioni:

$$\frac{[SO_2]\,.\,[H_2O]}{[H_2SO_3]} = K \qquad e \qquad \frac{[CO_2]\,.\,[H_2O]}{[H_2CO_3]} = K_1$$

è necessario ammettere che l'acqua, che si trova a numeratore, debba essere presente in quantità limitata; e perciò diversa da quella in

quantità infinita che funziona da solvente; e cioè che, essendo la prima idrolo, come ho scritto in equazione, il solvente risulti costituito dal didrolo $H_4O_2$.

Se invece si suppone che tutta l'acqua, o gran parte di essa, fosse costituita da $H_2O$, le due equazioni d'equilibrio precedenti diventerebbero:

$$\frac{[SO_2] \cdot [H_2O]^{\infty}}{[H_2SO_3]} = K \quad \text{e} \quad \frac{[CO_2] \cdot [H_2O]^{\infty}}{[H_2CO_3]} = K_1 ;$$

cioè $SO_2$ e $CO_2$ dovrebbero trovarsi in quella soluzione in quantità infinitesime, del tutto insufficienti per essere apprezzate all'analisi; ciò che nel fatto non è.

In genere a questa mancata distinzione tra quantità di molecole d'idrolo e di diidrolo contenuto nell'acqua liquida, con relativo chimismo diverso, deve attribuirsi l'insuccesso che si è avuto finora nel cercare di estendere alle soluzioni acquose la legge d'azione di massa. Su tutto quanto si è pubblicato in proposito sarà quindi necessario ritornare, per ripigliarlo in esame, con la guida della nuova sicura conoscenza oggi acquistata sulla costituzione dell'acqua liquida.

6. Dirò finalmente che dal confronto dei valori ottenuti per il peso molecolare dell'acqua, col calcolo per differenza, tra solventi di costituzione analoga, quali sono gli acidi acetico e monocloroacetico, risulta una certa relazione tra condueibilità elettrica di un corpo in soluzione acquosa e grandezza molecolare dell'acqua nell'acido medesimo usato come solvente; cioè col crescere di un valore diminuisce l'altro e viceversa.

Quest'osservazione però, che a me era capitato di fare a prima giunta, guidato anche dai concetti svolti sulla costituzione degli acidi organici nel mio noto lavoro sulla mesoidria [1], non è del tutto nuova. Consultando la letteratura potei osservare che l'avevano già fatta Iones e Murray [2] nel citato lavoro, col confronto degli acidi acetico e formico.

Resta quindi a vedere se si possa riuscire a formulare una legge di reciprocità tra questi due fenomeni.

[1] Gazz. chim. ital., *36*, I, 83 105 (1906).
[2] L. c.

# PARTE SPERIMENTALE.

## I.

### Acqua in ossicloruro di fosforo.

Impiegai ossicloruro del commercio purificato nel modo descritto nella mia memoria con la Dott. A. Mannessier. Fondeva a 0°,8. Usai la costante 75 da noi ivi trovata.

Le determinazioni vennero eseguite come al solito. Facendo cadere nel crioscopo sulla quantità pesata di $POCl_3$ una o più gocce di acqua, queste restano alla superficie; agitando si nota intorbidamento lattiginoso del solvente, più o meno carico, secondo la quantità di acqua aggiunta, che subito scompare, mentre con una bacchetta intinta in soluzione di ammoniaca non si è arrivato ancora a constatare sviluppo di acido cloridrico. Questo però comparisce subito dopo.

L'andamento del processo di soluzione mostra come nelle determinazioni si possa andare incontro a due cause opposte di errore, e cioè ad incompleta soluzione per eccessiva fretta, ovvero ad inoltrata reazione per eccessiva lentezza.

Per operare bene, appena si è fatta cadere l'acqua esattamente sul solvente (e questo scopo si raggiunge direttamente col nuovo tubo crioscopico che descriverò in una prossima nota) si mette l'agitatore in moto e, senza aspettare che l'emulsione sparisca, s'incomincia a raffreddare, immergendo subito nel doppio bagno. Avvenuta la surfusione se, per assicurarsi del buon andamento dell'esperienza, si toglie rapidamente il bagno, lasciando l'agitatore in moto, si trova soluzione completa e non si constata ancora sviluppo di HCl. affatto o quasi. Rimettendo il bagno e facendo l'innesto, si ottiene subito la cristallizzazione in modo regolare. In queste condizioni furono eseguite le tre ultime determinazioni, che evidentemente debbono essere fatte tutte isolatamente; nelle prime due si agì con un po' più di lentezza e si constatò anche un principio di sviluppo di HCl; tuttavia si trovarono sempre valori notevolmente superiori a 18.

| | Solvente | Acqua | Conc. | Abb. term. | M |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 22,7054 | 0,0519 | 0,228 | 0,695 | 23,6 |
| 2. | 25,3724 | 0,1260 | 0,497 | 1,386 | 25,8 |
| 3. | 19,7055 | 0,1219 | 0,618 | 1,534 | 29,0 |
| 4. | 21,1833 | 0,0426 | 0,201 | 0,479 | 30,2 |
| 5. | 20,1225 | 0,1566 | 0,778 | 1,897 | 29,5 |

Per dimostrare l'attendibilità di questi risultati ho voluto ripetere con alcune di queste soluzioni la determinazione crioscopica dopo trascorso un certo tempo.

Nell'esperienza 2. dopo 10' circa ottenni in una nuova determinazione l'abb. term. 1,484, a cui corrisponde M = 24,1; e dopo tre ore l'abb. term. 2,167, e perciò M. = 16,5.

Nell'esperienza 5. dopo circa 10' ebbi l'abb. term. 2,135, col quale si calcola M. = 26,5.

Quindi l'acqua disciolta in ossicloruro di fosforo reagisce con esso con sufficiente lentezza per permetterne le determinazioni crioscopiche; ed anche quando la reazione è incominciata il peso molecolare resta ancora per parecchio tempo superiore notevolmente a 18; mentre si avvicina di molto a quello richiesto dalla molecola doppia $H_4O_2$ = 36 nelle determinazioni eseguite al momento più opportuno.

Debbo ringraziare la Dott. A. Mannessier dell'aiuto che mi diede nell'esecuzione di queste esperienze.

2.

**Acqua in tetrossido di azoto.**

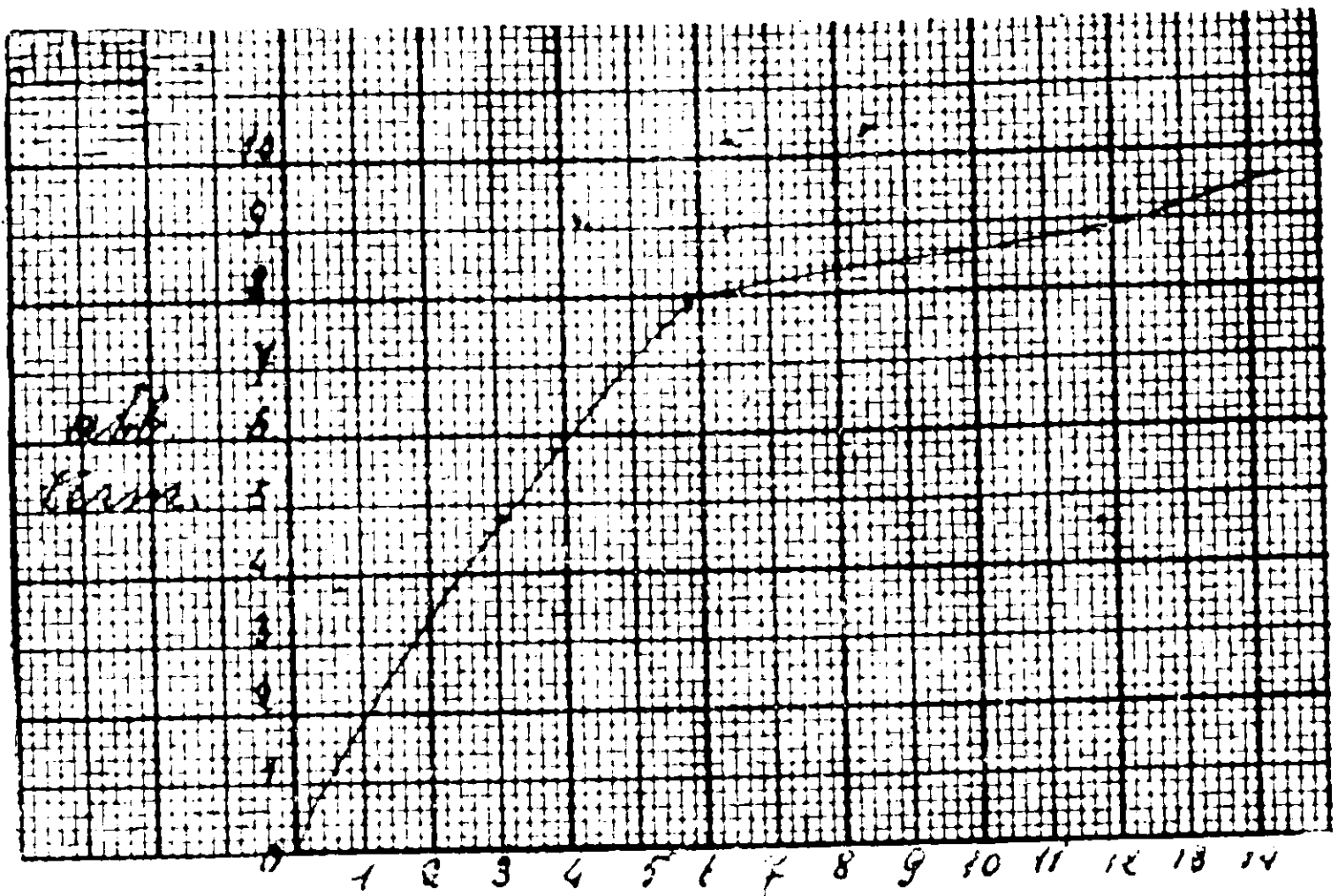
Il tetrossido di azoto fu preparato puro nel modo descritto nella citata mia memoria precedente. Cristallizzò in tutte le determinazioni crioscopiche, qui sotto riportate, con grande facilità, spontaneamente, quando aveva raggiunto da 0°, 3 a 0°, 5 di surfusione. Nella cristallizzazione avvenivano lunghe soste termometriche all'apice, con la temperatura del bagno esterno che andò da 13 a 15° col crescere della concentrazione, e si formava un abbondante deposito cristallino. Feci qui pure uso nelle esperienze del mio tubo crioscopico sudetto, ed aggiunsi l'acqua per mezzo di uno dei soliti picnometri, una goccia per volta. Mettendo in funzione l' agitatore non notai mai reazione o sensibile sviluppo di calore. Fin dalla prima aggiunta la soluzione si presentò di un bel verde smeraldo, che nelle aggiunte successive divenne da principio più intenso, per cambiare nell'ultima un po' di tonalità, verso il rosso. Nelle due prime concentrazioni era del tutto limpida ed uniforme, nella 3. e più specialmente nella 4. e 5. si notarono delle goccioline aderenti alle pareti del crioscopo, in maggiore quantità verso la superficie, che poi nel congelamento della massa congelavano anch'esse, confondendo i proprii cristalli con gli

altri. Facendo avvenire lentamente il disgelo si formano alle pareti le goccioline, che dirò acquose, ed i cristalli di $N_2O_4$ precipitano al fondo.

Decantando la parte limpida e lasciando cadere accuratamente questi cristalli in un palloncino, dopo fusione diedero un liquido rosso oscuro, uniforme, che distillò tra 22-26°: era quindi ancora del tetrossido di azoto un po' idrato.

Ecco i risultati delle esperienze in serie:

| | Solvente | Acqua | Conc. | Abb. term. | M |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 9.990 | 0,0312 | 0,312 | 0,484 | 26,4 |
| 2. | — | 0,0578 | 0,578 | 0,788 | 30,1 |
| 3. | — | 0,0864 | 0,864 | 0,844 | 41,8 |
| 4. | — | 0,1161 | 1,161 | 0,882 | 53.8 |
| 5. | — | 0,1439 | 1,440 | 0,960 | 61,5 |

Rappresentando nel seguente diagramma nell'asse delle ascisse le concentrazioni ed in quello delle ordinate gli abbassamenti temrici, risulta una linea retta, spezzata dopo la seconda determinazione, che indica il cambiamento della natura del fenomeno, che avviene dalla terza aggiunta in poi:

Questo cambiamento si rende pure molto evidente se le medesime determinazioni si calcolano per differenza, come ho fatto qui sotto:

| | Solvente | Acqua | Conc. | Abb. term. | M |
|---|---|---|---|---|---|
| 2. | 9,990 | 0,0266 | 0,266 | 0,304 | 35,8 |
| 3. | — | 0,0286 | 0,286 | 0,056 | 202,2 |
| 4. | — | 0,0297 | 0,297 | 0,038 | 320,5 |
| 5. | — | 0,0278 | 0,278 | 0,078 | 146,1 |

Alla seconda concentrazione quindi il peso molecolare dell'acqua, da quasi 1 $^1/_2$ di $H_2O$ che era alla 1. concentrazione, è diventato quasi esattamente il doppio, $H_4O_2$; alla terza invece di continuare a salire gradatamente è diventata 11 volte maggiore, e 18 volte alla 4. determinazione; per discendere a 8 volte maggiore alla quinta; mentre assieme a questi alti valori si osserva il deposito delle goccioline alle pareti, descritto sopra.

Nelle prime due determinazioni è evidente che il tetrossido di azoto ha disciolto senz'altro l'acqua, della quale è risultato anche in questo solvente il suo peso molecolare corrispondente alla formola doppia $H_4O_2$. A partire dalla 3ª concentrazione ha incominciato a separarsi una parte non disciolta. Essa può essere o acqua come tale, o molto più verosimilmente un idrato del tetrossido d'azoto, cioè l'acido nitrosico di cui ho trattato nella mia memoria precedente. I piccoli abbassamenti ottenuti nella 3ª e 4ª determinazione possono attribuirsi a piccole quantità di questo idrato che rimangono in soluzione. L'abbassamento un po' più grando della 5ª determinazione può indicare che quell'idrato comincia a decomporsi in acido nitrico e nitroso:

$$H_2N_2O_5 = HNO_2 + HNO_3$$

e spiegarci perchè quest'acido nitrosico non si possa ottenere a temperatura ordinaria allo stato libero.

### 3.

### Determinazioni negli altri solventi riscontrate in letteratura calcolate qui di nuovo per differenza.

Questi calcoli si riferiscono ai lavori di cui ho dato riepilogo a principio di questa memoria. Riporterò qui i valori che risultano per M, calcolando per differenza i dati sperimentali forniti dai singoli autori.

Darò pure per M i valori in serie solo nei casi in cui essi non vennero calcolati dagli autori medesimi.

a) *Fenolo.* K = 74

Eykmann dà per queste e per le determinazioni successive in p-toluidina solo i valori di K. Io ho calcolato quelli di M nei due casi sia in serie che per differenza.

*In serie*

| | Conc. | Abb. term. | M |
|---|---|---|---|
| 1. | 0.894 | 3.357 | 19.7 |
| 2. | 1.312 | 4.815 | 20.2 |
| | | Per differenza | |
| 2. | 0.418 | 1,458 | 21.2 |

b). *p. toluidina* K = 52,4

*In serie*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. | 0.449 | 0.800 | 29.4 |
| 2. | 0.912 | 1.525 | 31.3 |
| 3. | 1.576 | 2.420 | 34.1 |
| | | Per differenza | |
| 2. | 0.463 | 0.725 | 33.4 |
| 3. | 0.664 | 0.895 | 38.8 |

c) *Ac. monocloroacetico.* K = 52.

Dalle citate esperienze di E. Mameli, calcolando di nuovo qui per differenza, ecco quali valori risultano per M:

| | Conc. | Abb, term. | M |
|---|---|---|---|
| 2. | 0.536 | 1.32 | 21.1 |
| 3. | 0.734 | 1.70 | 22.4 |
| 4. | 1.286 | 2.86 | 23.3 |
| 5. | 1.426 | 2.77 | 26.8 |
| 6. | 1.639 | 2.96 | 28.8 |
| 7. | 3.210 | 6.05 | 27.6 (?) |
| 8. | 2.828 | 5.06 | 29.1 |

d) *Cianamide* K = 40

Pratolongo non riuscì a determinare crioscopicamente la costante K di questo solvente; con la formola di Van't Hoff nè ricavò il valore K = 39,8. Sciogliendo in essa dell'acqua ottenne K = 28,4: 28,1; 27,0 e 26,1. Non dà le concentrazioni, nè calcolò i valori di M. Adottando

per costante di questa sostanza quella che è risultata dalla formola di Van't Hoff, facendola 40 invece di 39,8 e calcolando le concentrazioni dalle ricerche dell'a., ho ricavato i seguenti valori come peso molecolare dell'acqua in questo solvente:

*In serie*

| | Cianamide | Acqua | Conc. | Abb. term. | M |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 6.750 | 0.119 | 1.763 | 2.78 | 25.3 |
| 2. | » | 0.186 | 2.755 | 4.30 | 25.6 |
| 3. | » | 0.225 | 3.333 | 5.00 | 26.7 |
| 4. | » | 0.332 | 4.918 | 7.12 | 27.6 |
| | | Per differenza | | | |
| 2. | 6.750 | 0.067 | 0.992 | 1.52 | 26.1 |
| 3. | » | 0.039 | 0.578 | 0.70 | 33.0 |
| 4. | » | 0.107 | 0.585 | 2.12 | 29.6 |

e) *In ac. acetico.* K = 39.

Riporto qui pure per comodità del lettore i risultati delle mie esperienze di acqua in ac. acetico, calcolati per differenza, quantunque li abbia pubblicati nella memoria citata avanti:

| | Ac. acetico | Acqua | Conc. | Abb. term. | M. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 12.9369 | 0.0299 | 0.2318 | 0°,429 | 21.0 |
| 2. | » | 0.0708 | 0.5474 | 0.900 | 23,7 |
| 3. | » | 0.1095 | 0.8464 | 1.291 | 25.5 |
| 4. | » | 0.0749 | 0.5797 | 0.796 | 28.5 |
| 5. | 14.6553 | 0.0374 | 0.2552 | 0°,448 | 22.3 |
| 6. | » | 0.0674 | 0.4599 | 0,751 | 23.8 |
| 7. | » | 0.0971 | 0.6625 | 0.973 | 26.5 |
| 8. | » | 0.1333 | 0.9034 | 0.295 | 27.2 |
| 9. | » | 0.1827 | 1.2466 | 1.588 | 30.6 |
| 10. | » | 0.2369 | 1.6164 | 1.877 | 33.5 |
| 11. | » | 0.2010 | 1.3715 | 1.447 | 39.9 |

Soltanto con l'ultima concentrazione, troppo elevata, si è arrivato ad ottenere il peso molecolare appena di poco superiore al doppio del normale.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, dicembre 1915.

# Sull'acqua monomera e sulla possibilità d'esistenza di una vita monomera diversa da quella dimera attuale, di GIUSEPPE ODDO.

## Nota IV sull'acqua nei suoi diversi stati.

(Giunta il 31 dicembre 1915).

Con le ricerche esposte nella memoria precedente ho dimostrato che l'acqua liquida è essenzialmente costituita da molecole dimere: $H_4O_2$, o diidrolo, che hanno i caratteri di una specie chimica a sè; perchè sono così stabili da resistere alquanto all'azione fisica e chimica di solventi o di sostanze disciolte. Sono quindi le molecole del diidrolo quelle che caratterizzano l'acqua liquida attuale.

Ho creduto dopo ciò non privo d'interesse, a maggiore conferma di quanto ho detto e sopratutto dal punto di vista delle scienze naturali, far conoscere quale temperatura di fusione e d'ebollizione dovrebbe presentare l'acqua liquida costituita essenzialmente da molecole semplici, $H_2O$, o idrolo.

Ho tentato di ricavare questi valori dalle corrispondenti costanti dei composti idrogenati al massimo dei metalloidi, coi criteri che Mendelejeff c'insegnò per l'uso della sua nota classificazione naturale degli elementi, i quali, per quanto di approssimazione, sono riusciti oltremodo utili per il progresso della chimica.

Nella tavola seguente riporto tutti questi composti nel medesimo ordine di quella classificazione; perciò le serie orizzontali corrispondono ai periodi e quelle verticali ai gruppi naturali aventi composto idrogenato al massimo del medesimo tipo, che ho indicato in alto con la formola generale tra parentesi e l'esponente n per lasciare per ora impregiudicata la questione della condensazione molecolare. Sappiamo però oramai per l'acido fluoridrico e l'acqua n = 2. Vedremo in questa memoria quale valore si debba ritenere che abbia per tutti gli altri composti. La lettera *f* significa temperatura di fusione, e la *b* quella d'ebollizione di ciascuno di quei prodotti a pressione ordinaria.

TAVOLA I.

| $(MH_4)n$ | $(MH_3)n$ | $(MH_2)n$ | $(MH)n$ |
|---|---|---|---|
| Metano<br>f.—184 ; b—160 | Ammoniaca<br>f. — 77 ; b. — 32 | Acqua<br>f. 0° ; b. + 100 | Ac. fluoridrico<br>f. — 92 ; b + 19 |
| Siliciometane<br>f. — 138 ; b . ? | Idrog. fosforato<br>f. — 132 ; b. — 85 | Idrog. solforato<br>f. — 86 ; b. — 61 | Ac. cloridrico<br>f. — 112 ; b. — 83 |
| | Idrog. arsenicale<br>f. — 119 ; b. — 55 | Idrog. seleniato<br>f. — 64 ; b. — 42 | Ac. bromidrico<br>f. — 86 ; b. — 65 |
| | Idr. antimoniato<br>f. — 88 ; b. — 17 | Idrog. telluriato<br>f. — 18 ; b. 0 (?) | Ac. iodidrico<br>f. — 50 ; b. — 35 |

2. Come si vede, tutti questi composti a pressione ordinaria fondono e bollono a temperatura notevolmente inferiore a 0°. Fanno eccezione soltanto l'acqua e l'acido fluoridrico. Anche questo fatto viene quindi a confermare che la loro molecola è dimera, cioè $H_4O_2$ e $H_2F_2$.

3. Tutti i composti del gruppo dell'ossigeno presentano per queste due costanti temperature più elevate di quelle dei termini corrispondenti a destra ed a sinistra nel medesimo periodo. Si deve ammettere perciò che in questo gruppo esiste maggiore tendenza degli altri composti idrogenati a polimerizzarsi.

Inoltre nel medesimo gruppo negli ultimi tre termini le due costanti si vanno avvicinando sempre più a 0° col crescere del peso atomico del metalloide, col quale l'idrogeno è combinato. L'acqua fa eccezione a questo andamento, essendo le sue costanti più elevate di tutte le altre. Ciò dimostra che le molecole dimere dell'acqua presentano molto maggiore stabilità di quelle dell'idrogeno solforato, seleniato, o tellurato rispetto all'azione della temperatura.

4. Il medesimo andamento del cap. 3 tra gli ultimi tre termini rispetto al primo si riscontra nei due gruppi collaterali, e cioè in quello degli alogeni e dell'azoto. In tutti e due i composti della prima linea sono pure i soli a non ubbidire alla regola dell'innalza-

mento della temperatura di fusione e d'ebollizione col crescere del peso atomico degli elementi del gruppo. Si deve quindi ammettere che anche l'ammoniaca allo stato liquido si trovi sotto la forma dimera $(NH_3)_2$. Le sue molecole dimere però debbono ritenersi molto meno stabili di quelle $H_4O_2$ e $H_2F_2$, perchè le sue due costanti sono ancora notevolmente basse.

5. Fra tutti questi composti idrogenati dei metalloidi si può ritenere che presenti in modo tipico molecole semplici allo stato liquido e solido soltanto il metano, per la prova che ne danno i valori molto bassi delle sue due costanti.

Per la medesima ragione si possono ritenere pure come semplici, con tollerabile approssimazione per il nostro scopo, quelle delle due triadi idrogeno fosforato, arseniato ed antimoniato; ed acido cloridrico, bromidrico e iodidrico.

6. La quasi regolarità dell'andamento delle costanti in queste due triadi, rilevata nel cap. 4, ci permette di calcolare quali dovrebbero essere i valori delle due costanti dei composti sudetti se allo stato liquido e solido nelle condizioni ordinarie, invece di essere più o meno polimerizzate, come abbiamo osservato, potessero restare allo stato di molecole semplici.

In esse le costanti dei termini medi sono, con molta approssimazione, uguali alla semisomma di quella dei termini estremi; cioè, chiamando questi tre termini successivi con a, b, c, si ha:

$$\frac{a + c}{2} = b \quad [I]$$

Difatti:

*Idrogeno arsenicale.*

f. calcolato $-\frac{(132 + 88)}{2} = -110$; trovato $-119$

b. calcolato $-\frac{(85 + 17)}{2} = -51$; trovato $-55$

*Acido bromidrico.*

f. calcolato $-\frac{(112 + 50)}{2} = -81$; trovato $-86$

b. calcolato $-\frac{(83 + 35)}{2} = -59$; trovato $-65$

Tutti i valori calcolati, come si vede, risultano poco più alti di quelli veri.

L'approssimazione resta ancora sufficiente al nostro scopo, dando alla [I] la seguente altra forma, che da essa si ricava:

$$2\,b - c = a \qquad [II]$$

che ci permette di calcolare le costanti dei primi termini delle due triadi. Difatti:

*Idrogeno fosforato.*

f. — (119 × 2 — 88) = — 150; trovato — 132
b. — (55 × 2 — 17) = — 93; trovato — 85

*Acido cloridrico.*

f. — (86 × 2 — 50) = — 122; trovato — 112
b. — (65 × 2 — 35) = — 95; trovato — 83

Con la [II], all'opposto che con la [I], i valori calcolati risultano tutti un po' più bassi di quelli trovati sperimentalmente. Possiamo ritenere in media di circa 10°.

— Applichiamo il calcolo fatto secondo la formola [II] all' ammoniaca ed all'acido fluoridrico, introducendo inoltre la correzione media sudetta di 10° dei valori ottenuti. Si ha:

*Ammoniaca.*

f. — (132 × 2 — 119) = — 145; corretto — 135
b. — (85 × 2 — 55) = — 115; corretto — 105

*Acido fluoridrico.*

f. — (112 × 2 — 86) = — 138; corretto — 128
b. — (83 × 2 — 65) = — 101; corretto — 91

L'ammoniaca monomera, $NH_3$, dovrebbe quindi fondere a —135° e bollire a —105°; e l'acido fluoridrico monomero, FH, dovrebbe fondere a —128° e bollire a —91°, sempre a pressione ordinaria.

— Impiegando il criterio delle medie degli estremi di Mendelejeff anche per le terne orizzontali, le costanti dell'acqua monomera risultano date dalla semisomma dei valori, che abbiamo ora ottenuti per $NH_3$ e FH.

$$f. -\frac{(135+128)}{2} = -131{,}5\,; \quad b. -\frac{(105+91)}{2} = -98$$

Cioè, arrotondando di poco le cifre per facilitarne la memoria, l'acqua monomera, $H_2O$ o idrolo, a pressione ordinaria dovrebbe all'incirca fondere a $-130^0$ e bollire a $-100^0$. Strana questa coincidenza del cento nei due punti di ebollizione, col segno + per l'acqua attuale o diidrolo. e col segno — per l'idrolo.

— Analogamente intorno agli altri composti idrogenati del gruppo dell'ossigeno allo stato monomero si ricava, per:

$H_2S$.

$$f. -\frac{(132+112)}{2} = -122\,; \quad b. -\frac{(85+83)}{2} = -84$$

$H_2Se$.

$$f. -\frac{(119+86)}{2} = -102{,}5\,; \quad b. -\frac{(55+65)}{2} = -60$$

$H_2Te$.

$$f. -\frac{(88+50)}{2} = -69\,; \quad b. -\frac{(17+35)}{2} = -26$$

— Riunendo tutti questi nuovi dati pure in unica tavola, ecco, contro l'aspetto reale delle cose di oggi, che corrisponde a stato di aggregazione molecolare diverso per numero e stabilità dei polimeri, quali previsioni si possono fare sui punti di fusione e d'ebollizione che presenterebbero approssimativamente tutti i composti idrogenati al massimo dei metalloidi, nel caso che si potessero ottenere e potessero esistere a pressione ordinaria allo stato di composti monomeri, cioè corrispondentemente alla formula qui sotto riportata.

TAVOLA II.

Punti di fusione (f) e d'ebollizione (b) dei composti idrogenati monomeri dei metalloidi a pressione ordinaria

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_4$<br>f.—184 ; b. - 160 | $NH_3$<br>f. — 135 ; b.— 105 | $H_2O$<br>f. — 130 ; b.— 100 | HF<br>f. — 128 ; b. — 91 |
| $SiH_4$<br>f. — 138 ; b. (?) | $PH_3$<br>f. — 132 ; b. — 85 | $H_2S$<br>f. — 122 ; b. — 84 | HCl<br>f. — 112 ; b. — 83 |
| | $AsH_3$<br>f. — 119 ; b. — 55 | $H_2Se$<br>f. — 102,5 ; b. - 60 | HBr<br>f. — 86 ; b. — 65 |
| | $SbH_3$<br>f. — 88 ; b. — 17 | $H_2Te$<br>t. — 69 ; b — 26 | HJ<br>f. — 50 ; b. — 35 |

7. Di tutti questi nuovi dati per quanto, ripeto, di approssimazione, presentano subito eccezionale interesse quelli chc si riferiscono all'acqua, a causa della sua grande importanza in tutti i fenomeni dell'economia naturale.

Se l'acqua, così abbondantemente distribuita com'è sul nostro globo, offre la possibilità, insita nella sua molecola, di riacquistare a pressione ordinaria lo stato liquido tra—100 e—130° circa, è evidente che si rende pure possibile il ritorno di una nuova forma di vita sulla nostra terra a quella bassa temperatura.

Non è da porre in dubbio, difatti, che la vita animale e vegetale è intimamente legata a questo veicolo liquido che, come abbiamo visto, esiste oggi allo stato dimero, ciò che ci permette di chiamare vita dimera quella odierna sulla terra. A darne la prova basterà rammentare anzitutto che il corpo umano giovane contiene circa 87 % di acqua, e nella vecchiaia ancora 70 %; il sangue 78, il latte 87 a 90, la carne da 70 a 80, le frutta da 75 a 90 etc.

Nelle mie due recenti memorie sulla ionizzazione spontanea del vapore acqueo e la sua influenza nella biologia ([1]) mostrai, tra le

([1]) Vedasi nota (1) nella memoria precedente.

altre cose, come il meccanismo intimo della vita sia essenzialmente dovuto all'acqua, a causa della ionizzazione sudetta. Per essa una cellula vivente, vegetale o animale, potei paragonarla del tutto ad una cellula elettrolitica, nella quale al polo positivo va bruciando il deposito di combustibile portato dalla cellula con la nascita, mentre al polo negativo se ne va formando un altro, finchè invertendosi i poli, questo incominci a bruciare, mentre si arricchisce il precedente; e così sempre in modo alterno.

Ammesso ciò, col ritorno dello stato liquido dell'acqua, per necessità di cose, dovrebbe ricominciare la vita; perchè ripiglierà subito nelle cellule organiche, che si avranno allora, il lavoro elettrolitico sudetto.

8. Ma vi è alcun fatto che si possa autorizzare a supporre che il ghiaccio dimero col raffreddamento possı arrivare a disgregarsi spontaneamente in acqua monomera?

Ve ne sono parecchi, di ordine diverso, che mostrano tutti non solo come ciò debba avvenire, ma come la disgregazione spontanea delle molecole complesse in particelle sempre più semplici col raffreddamento successivo sia una legge della natura, finora sfuggita all'osservazione.

*a)* Anzitutto, intorno all'acqua, nei due medesimi lavori sudetti dimostrai (p. 333 tav. III) che col variare della temperatura, 100 mol. iniziali di vapore vanno acquistando la seguente composizione media:

| temp. | $H_4O_2$ | $H_2O$ | $\overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$ | Totale |
|---|---|---|---|---|
| 200° | 9,55 | 80,89 | ——— | 90,44 |
| 150° | 5,92 | 88,16 | ——— | 94,08 |
| 100° | 2,88 | 94,24 | ——— | 97,12 |
| 32° | —— | 100,0 | ——— | 100,00 |
| 0 | —— | 97,40 | 5.20 | 102,00 |
| 20 | —— | 94,21 | 11,58 | 105,79 |

Col raffreddamento quindi le molecole dimere nel vapore acqueo saturo vanno diminuendo, per sparire in media a 32°; e dar posto invece alla formazione spontanea di ioni a temperature inferiori a questa.

Poichè ciò avviene allo stato gassoso, nulla vieta d'ammettere che anche allo stato solido, ma a più bassa temperatura, le molecole di diidrolo conservino la virtù di dissociarsi spontaneamente.

Inoltre siccome la fusione del ghiaccio dimero in acqua dimera avviene con assorbimento di calore, si rende probabile che la sua disaggregazione in acqua monomera si compia con emissione di calore. Sarebbe quindi la disaggregazione un fenomeno dipendente, come l'altro, dal principio dell'equilibrio mobile. Di esso la natura verrà ad avvalersi, tra le altre cose per fornire alla terra una certa quantità di calore ed evitarne un rapido raffreddamento, quando la temperatura alla sua superficie sarà dapertutto discesa al di sotto di 0°.

*b)* E' noto come la radioattività sia dovuta appunto alla disaggregazione spontanea, accompagnata da notevole emissione di calore, che subiscono alcuni elementi solidi o gassosi (emanazioni). Dimostrai come per tali elementi si possa ammettere una struttura simile a quella molecolare della naftalina, cioè ortobiesagonale [1]. Essa difatti mi permise d'interpretarne in modo generale, semplice e facile, la formazione di tutti i termini radioattivi noti delle tre serie, a partire dai due capostipiti, di cui uno è l'uranio, per successiva eliminazione di elettroni o di atomi di elio; e di prevedere le sole lacune che restano ancora da colmare, col successo di essere riuscito a porre un inaspettato freno a tutte le incomposte speranze di nuove scoperte, che si concepivano e si lasciavano correre in questo nuovo campo d'indagini.

Quindi la radioattività si può considerare anch'essa come un fenomeno di disgregazione molecolare, anzichè semplicemente atomica.

*c)* La disgregazione del diidrolo in idrolo allo stato di vapore avviene in funzione della temperatura; per la radioattività invece non si è riusciti a trovare finora la causa che ne possa modificare l'andamento, accelerandolo, ritardandolo o arrestandolo del tutto.

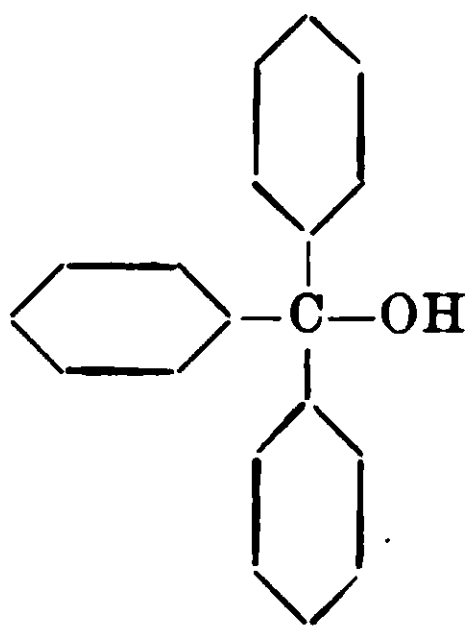
Questa differenza notevole, ma non essenziale, fa supporre che anche per la disaggregazione vi sia una temperatura critica, al di sotto della quale questa non può più arrestarsi (come vi è in senso opposto per i gas, al di sopra della quale non possono più liquefarsi e solidificarsi).

[1] Gazz. chim. ital. 44, 219 (1914) Zeits. anorg. Ch. *87*, 353 (1914.)

*d)* Si sapeva finora che le molecole si dissociano se vengono sottoposte a temperature così elevate da mettere gli atomi, che le costituiscono, a distanza tale da non sentire più la loro reciproca forza di affinità.

Inversamente debbono pure dissociarsi col raffreddamento quando gli spazi interatomici diventano cosi piccoli che gli atomi, avendo ciascuno un volume proprio, vengono ad urtarsi e perciò non possono più restare a formare un complesso unico.

La questione di spazio nella molecola per assicurarne la stabilità, che qui metto avanti, non è nuova; ne diedi varie prove sperimentali di chimica ordinaria, nel mio lavoro sull' eterificazione [1], oltre che in quello sulla mesoidria [2]. Qui mi limiterò a citare il fatto che il trifenilcarbinolo:

—C—OH

pur essendo un alcool, avente per giunta tre radicali nettamente negativi, quali sono i tre fenili, si comporta come l'idrato di una base, cioè con gli acidi dà facilmente veri sali del trifelnilcarbonio. Basterà rammentarne il solfato acido $(C_6H_5)_3$ C. $SO_4H$, a cui dà luogo in soluzione nell'ac. solforico assoluto, per il quale io ed il mio assistente Dott. Scandola trovammo che in questo solvente si presenta ionizzato nella stessa misura del medesimo sale acido dei metalli alcalini. Invece comportamento di vero alcool ci presentò il trimetilcarbinolo $(CH_3)_3$. COH [3], pur essendo il metile più positivo del fenile.

Come si vede, l'ipotesi che il ghiaccio dimero per successivo raffreddamento debba andare incontro al fenomeno della dissocia-

(1) Memorie dei Lincei **298, 10** e seg. **(1901)** e **Gazz. chim. Ital. 31. I, 291 (1901).**

(2) **Rendiconti Lincei (1906) 504** e **Gazz. chim. ital. 86, II, 83-105.**

(3) **Gazz. chim. ital. 39, II, 11 (1909).**

zione spontanea non solo trova giustificazione, ma ci si presenta come un caso speciale di una nuova legge generale, che permette l'avvicinamento di fatti di natura fisica e chimica diversa, finora ritenuti ciascuno d'indole speciale e disparati tra loro.

9. Se la terra quindi continuerà sempre a raffreddarsi, dopo un lungo periodo di estinzione totale della vita, tra circa — 100 e — 130° ritornerà ad essere ricoperta in parte da mari, irrigata da corsi d'acqua, rivestita da piante, popolata da nuovi animali.

I fenomeni a cui sarà dovuta la vita di questi lontani suoi abitatori non saranno essenzialmente diversi da quelli attuali. Basterà dire che a quella bassa temperatura la composizione dell'aria si sarà di poco modificata; poichè saranno ancora allo stato di gas sia l'ossigeno che l'azoto, i quali rispettivamente bollono a pressione ordinaria a — 182,4 e — 194°. Vi sarà inoltre nell'atmosfera l'anidride carbonica in quantità sufficiente alla vita, poichè essa bolle a pressione ordinaria a 78°; e, se il chimismo di questi gas sarà diminuito, a causa della bassa temperatura, se ne avrà un certo compenso nella maggiore ionizzazione che presenterà il vapore acqueo, e con esso forse anche gli altri gas, secondo la dimostrazione che ne diedi nei suddetti miei lavori (p. 336).

Tale ionizzazione segnerà pure per questi gas il passaggio dallo stato dimero $O_2$ e $N_2$, sotto cui si trovano oggi le loro molecole libere, a quello monomero: $\overset{++}{O}$, $\overset{=}{O}$; e $\overset{+++}{N}$, $\overset{\equiv}{N}$.

Un accurato esame ci condurrebbe inoltre a dimostrare che non sono pochi i corpi che oggi possediamo allo stato dimero, i quali per le medesime ragioni del ghiaccio, alla temperatura di — 100 a — 130° potrebbero pure trovarsi allo stato monomero. Basterà rammentare che nelle condizioni odierne sono dimeri l'ac. solforico, il quale presenta la grandezza molecolare $(H_2SO_4)_2$, secondo la dimostrazione che ne diedi pure io col mio assistente Dott. Anelli [1]; l'ac. acetico, le amidi degli acidi organici etc.

10. Altre deduzioni importanti si ricavano da tutto quanto ho esposto.

È noto che tutti gli elementi rari dell' aria elio, neon, argon, cripton e xenon, hanno molecola monoatomica. Perciò presentano punti di fusione e di ebollizione notevolmente più bassi di quelli dell' idrogeno e degli alogeni, che immediatamente li precedono nella

[1] Gazz. chim. ital. 41, I, 552 (1911).

classificazione naturale, per ordine di grandezza di peso atomico, ma le cui molecole sono tutte biatomiche, come già s'era detto per alcuni. Ciò risulta evidente dalla seguente tavola di confronto:

| Elemento | a | f. | b. | Elemento | a | f. | b. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Idrogeno | 1,008 | — 259 | — 252 | Elio | 3,99 | — | 268,5 |
| Fluoro | 18,90 | — 233 | — 187 | Neon | 20, | — 250 | —243 |
| Cloro | 35,18 | — 102 | — 33,6 | Argon | 39,88 | — 188 | —186 |
| Bromo | 79,36 | — 7,5 | + 63 | Kripton | 82,92 | — 169 | —152 |
| Iodio | 125,96 | — 116 | + 183 | Xenon | 130,2 | — 140 | —109 |

Inoltre, come è noto, tali elementi rari sono tutti chimicamente inerti.

E' probabile quindi che essi siano gli ultimi rappresentanti di elementi attivi a temperatura elevata, le cui molecole, inizialmente dimere o più, durante il raffreddamento che è andato subendo la nostra terra si sono dissociate non solo sino al grado di ioni, ma più oltre ancora, sino a quello di atomo di materia ed elettroni; per cui i primi, privata dalla carica elettrica, son diventati anche inerti.

E' questa la prima ipotesi che viene fatta per spiegare la causa della presenza di tali gas nell'atmosfera, tra i quali l'argon non certamente raro, perchè in volume l'aria ne contiene 0,92 %; mentre l'anidride carbonica, che vi esercita funzione così importante per la formazione degli idrati di carbonio, vi è contenuta soltanto in ragione di 0.03 %.

Essa trova una buona conferma nel fatto che l'elio emesso dagli elementi radioattivi presenta doppia carica elettrica, (corrispondentemente a quello che si sarebbe dovuto prevedere secondo la classificazione naturale degli elementi); ma subito la perde.

Questi elementi rari dell'aria quindi ci si presentano come le spoglie letali di elementi, che forse compirono un' attiva funzione chimica ad alta temperatura come atomi bivalenti. Si spiega così pure la frequenza dell'elio nella cromosfera del sole, dove potrebbe compire la medesima funzione che nella terra oggi l'ossigeno, anche esso bivalente, il cui peso atomico è esattamente quello dell'elio elevato al quadrato.

Verso la medesima sorte dell'inerzia finale, allo stato molecolare monoatomico, potrebbero essere diretti i costituenti dell'acqua, e con essi tutti gli altri elementi. Già abbiamo visto che l'acqua allo stato di vapore alle temperature inferiori a 32° si incontra sempre più ionizzata in $\overset{+}{H}$ e $\overset{-}{OH}$. A temperatura molto bassa è lecito prevedere che si arriverà ai gas monoatomici H, H, e O divenuti inerti, perchè hanno perduto le loro cariche elettriche; con punti di fusione e di ebollizione che per l'idrogeno possono coincidere con lo zero assoluto, tenuto conto di quanto sappiamo per l'elio, riportato sopra; e per l'ossigeno saranno relativamente inferiori ai -250 e -243°, che presenta il neon, con un peso atomico più grande di 4 unità.

11. Un'altra deduzione ricaverò ancora, per incominciare a collegare i fenomeni che avvengono sul nostro pianeta con quelli dell'Universo, che cioè la futura vita monomera, contro cui va incontro la Terra, potrebbe essere appunto quella che attualmente si svolgerebbe nel pianeta Marte, secondo le classiche scoperte del nostro Schiapparelli, avvalorate oramai dalle osservazioni di parecchi astronomi con l'uso dei migliori telescopi.

Com'è noto, la distanza di questo pianeta dal sole è circa una volta e mezzo quella della terra, la radiazione solare vi arriva con un'intensità minore della metà e con un'inclinazione dell'asse di rotazione di quel pianeta quasi uguale a quella dell'asse terrestre. La temperatura quindi vi deve essere molto più bassa che sulla terra. Malgrado ciò ogni emisfero presenta nella rispettiva stagione invernale una vastissima calotta ai poli, che in està sparisce, evidentemente perchè si fonde. Il fenomeno si può spiegare ammettendo in Marte l'esistenza di un ghiaccio molto più facilmente fusibile di quello dimero che si riscontra sulla Terra, cioè il ghiaccio monomero, il quale col disgelo dà origine all'acqua monomera corrispondente. Se così fosse, si potrebbe affermare fin da ora che l' acqua monomera non dà nubi opàche, poichè l'atmosfera di quel pianeta è costantemente limpidissimo.

Pertanto le poche considerazioni che ho fatto sulle condizioni dell'atmosfera ed altro della futura vita monomera sulla terra e le moltissime che, alla medesima stregua, se ne potrebbero ora aggiungere facilmente potranno trovare conferma sperimentale nelle ricerche su Marte, ed alla loro volta esserci ad esse di guida.

12. Tutto quanto ho esposto sul passaggio del ghiaccio dimero al monomero ed in generale sulla disgregazione spontanea delle molecole con l'abbassarsi della temperatura evidentemente non ha valore soltanto per l'avvenire della Terra. Interessa pure lo stato attuale ed il passato del nostro pianeta.

Ma prima di tentare di entrare in questi campi ho bisogno di premettere uno studio di altro ordine, riguardante l' acqua liquida ed il ghiaccio dimero attuali ed i loro possibili casi d'isomeria. Ciò farò in altra memoria.

Pavia. - Istituto di Chimica generale dell' Università, dicembre 1915.

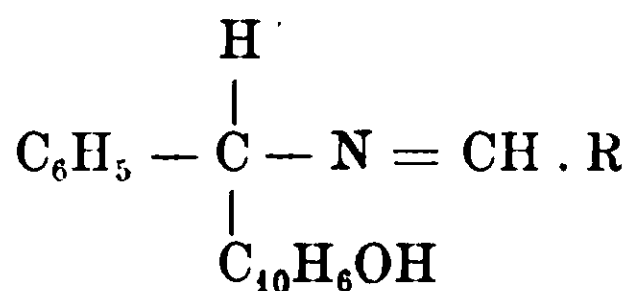
---

## Costituzione chimica e potere rotatorio
## III. Sull' influenza della funzione chimica dei gruppi sostituenti.

**Nota di M. BETTI e O. C. CONESTABILE** [1]

(Giunta il 15 dicembre 1915).

Nelle precedenti pubblicazioni [2] fu mostrato quale grande influenza abbia sul potere rotatorio la funzione chimica dei gruppi uniti al carbonio asimmetrico. Servì a ciò una lunga serie di derivati della βnaftol-benzilamina otticamente attiva corrispondenti al tipo generale:

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{C_6H_5 - C - N = CH\,.\,R} \\ | \\ \mathrm{C_{10}H_6OH} \end{array}$$

contenenti residui aldeidici aromatici (= CH . R) diversi.

Per mezzo delle presenti ricerche è stato completato lo studio polarimetrico di questo gruppo di composti investigando l'azione anche di altri sostituenti come Cl , $CH_3$ , $NH_2$ , ecc. e confermando con più numerosi dati le conclusioni già fermulate.

(1) Queste ricerche sono state in gran parte compiute già da tempo, ma per cause diverse soltanto ora vengono pubblicate. — M. B.

(2) Gazz. chim. ital., *37*, I, p. 62 — Ibid., *37*, II, pag. 5 (1907).

In questa Nota sono riferiti i risultati ottenuti colla βnaftol-benzilamina destrogira ($[\alpha]_D = + 58,90^0$) e colle aldeidi:

o.clorobenzoica
m.clorobenzoica
p.clorobenzoica
2cloro-5nitrobenzoica
2-5dicloro-benzoica
o.solfon-benzoica
trinitrobenzoica (1, 2, 4, 6)
o-toluica
m.toluica
p.toluica
m.ossibenzoica
m.metilossibenzoica
p.omo-salicilica
p.omo-salicilica metilata
veratrica (dimetil-protocatechica)
floroglucinica
floroglucinica trimetilata
o.amino-benzoica
m.amino-benzoica
p.amino-benzoica
o.acetilamino-benzoica
p.dimetilamino-benzoica

I composti furono preparati facendo agire in soluzione alcoolica le aldeidi colla base e purificati dall'alcool e dalla benzina. I valori di α si riferiscono a soluzioni in benzina [1] esaminate in un tubo lungo 200 mm. (e controllate col tubo di 100 mm.), alla tem-

[1] La benzina fu resa anidra mantenendola sul cloruro di calcio fuso e distillandola infine sul sodio. Nel corso di queste ricerche fu infatti riconosciuto che se il solvente non è anidro il potere rotatorio è spesso modificato. Le differenze, di solito assai lievi, sono invece in qualche caso molto rilevanti. Così fu riscontrato per il derivato salicilidenico della naftolbenzilamina, che in benzina anidra fornisce i seguenti valori: $[\alpha]_D = - 24,28^0$ e quindi $[\alpha]_D = - 85,7^0$, mentre in benzina ordinaria si era avuto $[\alpha]_D = - 15^0.65$.

peratura di 15-18° e colla luce del sodio filtrata attraverso una soluzione di bicromato; p esprime in grammi la sostanza contenuta in 100 gr. di soluzione, d ne è la densità a 18°. Le rotazioni furono misurate in parte con un polaristrobometro di Wild a frange, in parte con polarimetri a penombra.

*Base e aldeide o.clorobenzoica.*

L'aldeide o.clorobenzoica ci fu regalata dalla fabbrica Kalle e C°. di Biebrich, che anche qui ringraziamo. Colla naftol-benzilamina fornisce un composto cristallizzato in scagliette massiccie, lucenti, fusibili a 153°, pochissimo solubili nell'alcool bollente, che si purificano da un miscuglio di alcool assoluto e di benzina.

Analisi. Sostanza gr. 0,2100; $CO_2$ gr. 0,5978; $H_2O$ gr. 0,0981.

Trovato: C 77,64 H 5,19

Calcolato per $C_{24}H_{18}ONCl$: C 77,53 H 4,85.

Il composto mostra il fenomeno della polirotazione ([2]). Colla sozione poco dopo preparata si aveva:

Per $p = 2,90$, $d = 0,898$, $\alpha = -4,35^0$ da cui:

$[\alpha] = -83,52^0$.

Dopo 12 ore, quando la rotazione era divenuta costante si ebbe:

$\alpha = -1,80^0$ da cui $[\alpha] = -34,56$ e $[M] = -128,4^0$.

*Base e aldeide m.clorobenzoica.*

L'aldeide m.clorobenzoica fu preparata riducendo l'aldeide m. nitrobenzoica con cloruro stannoso, trasformando con acido nitroso l'amino-aldeide nel derivato diazoico, disazotando con cloruro di rame e distillando con vapor d'acqua. Pura bolliva a 210-216° e fondeva a 17°.

Il composto colla base cristallizza in aghetti bianchi fusibili a 138°, assai solubili nella benzina e nell'alcool.

Analisi. Sostanza gr. 0,1865; $CO_2$ gr. 0,5191; $H_2O$ gr. 0,0824.

([2]) Vedremo più avanti che anche qualche altro di questi derivati presenta tale particolarità. In grado notevole è stata riscontrata nel derivato dell'aldeide 5 nitro-salicilica il cui potere rotatorio specifico, che per le soluzioni frescamente preparate è $-132^0$ come fu altra volta pubblicato, va gradatamente aumentando fino a raggiungere dopo 24 ore il valore massimo e costante di $-192,4^0$ dal quale si ha per [M] il valore $-765,7^0$.

Trovato: C 77,68 II 5,02

Calcolato per $C_{24}H_{18}ONCl$: C 77,53 H 4,85.

Per p = 0,995 , d = 0,890 , α = + 1,22° da cui:

[α] = + 68,88° [M] + 255,9°

*Base e aldeide p.clorobenzoica.*

L'aldeide p.clorobenzoica favoritaci dalla Gesellsch. f. chem. Ind. in Basel, che anche qui ringraziamo, forma colla base un composto piuttosto solubile nell'alcool e nella benzina, che cristallizza in aghi setacei fusibili verso 158°.

Analisi. Sostanza gr. 0,1828; $CO_2$ gr. 0,5161; $H_2O$ gr. 0,0840.

Trovato %: C 77,00 H 4,89

Calcolato per $C_{24}H_{18}ONCl$: C 77,53 H 4,85.

Per p = 0,932 , d = 0,890 , α = + 1,26° da cui:

[α] = + 75,95° [M] = + 282°,2.

*Base e aldeide 2 cloro-5-nitro-benzoica.*

Questa aldeide preparata trattando l'aldeide o.clorobenzoica con acido nitrico fumante, in presenza di acido solforico, forma colla base un composto pochissimo solubile nell'alcool bollente, che si purifica da un miscuglio di alcool assoluto e benzina. Aghi setacei bianchissimi fusibili a 197-198°.

Analisi. Sostanza gr. 0,1860; $CO_2$ gr. gr. 0,4756; $H_2O$ gr. 0,0774.

Trovato %: C 69,74 H 4,62

Calcolato per $C_{24}H_{17}O_3N_2Cl$: C 69,15 II 4,18.

Per p = 1,87 , d = 0,892 , α = — 3,30° da cui:

[α] = — 98,92° [M] = — 412,0°.

*Base e aldeide 2-5 dicloro-benzoica.*

Fu preparata dall'aldeide 2 cloro-5 nitro-benzoica riducendo con cloruro stannoso, trasformando l'amino-aldeide nel derivato diazoico, disazotando con cloruro di rame e distillando in corrente di vapore.

Il composto colla base fonde a 139° e si scioglie bene nell'alcool.

Analisi. Sostanza gr. 0,1362; $CO_2$ gr. 0,3557; $H_2O$ gr. 0,0565.

Trovato %: C 71,22 H 4,61

Celcolato per $C_{24}H_{17}ONCl_2$: C 70,94 H 4,19.

Per p = 0,978 , d = 0,890 , α = — 1,04° da cui:

[α] = — 59,74 [M] = — 242,6°.

Tentativi di combinare la base coll'*acido benzaldeido-o. solfonico* non dettero buon risultato. Questo composto ci fu favorito dalla fabbrica I. R. Geigy e C. in Basel, sotto forma di sale sodico. Allo stato di sale non si presta alla reazione, allo stato libero il gruppo acido salifica l'amina.

Nè migliore successo si ebbe coll' *aldeide trinitro-benzoica simmetrica* (1, 2, 4, 6). Questa fu preparata facendo reagire il trinitrotoluene colla p. nitroso-dimetilanilina e decomponendo quindi il prodotto di condensazione con acido cloridrico. Pura cristallizza in larghe tavole appena gialle che per azione della naftol-benzilamina in soluzione alcoolica forniscono un liquido di color rosso rubino intenso; da questo si depone col tempo una sostanza polverulenta molto colorata, che non si presta all'esame polarimetrico.

*Base e aldeide o.toluica.*

Aghetti setacei bianchi fusibili a 131°.

Per p = 0,906 , d = 0,890 , α = — 1,50° da cui:

[α] = —93.01° [M] = — 326,5°.

*Base e aldeide m.toluica.*

Cristallini bianchi fusibili a 131°.

Anche questo composto presenta la polirotazione, ma il potere rotatorio invece di diminuire col tempo va gradatamente aumentando. Colla soluzione frescamente preparata si ebbe:

Per p = 2,127 , d = 0,893 , α = + 4,40° da cui:

[α] = + 115.8°.

Dopo 24 ore il valore di α era salito a + 5.46° da cui:

[α] = + 143,73° [M] = + 504,5°.

*Base e aldeide p.toluica.*

Il composto si separa dapprima amorfo, ma ben presto si fa cristallino. Purificato dall' alcool si deposita in cristallini aghiformi fusibili a 132–133°.

Analisi. Sostanza gr. 0,2063; $CO_2$ gr. 0,6450; $H_2O$ gr. 0,1171

Trovato %   C 85,27   H 6,31

Calcolato per $C_{25}H_{21}ON$ C 85,47   H 5,98.

Per $p = 2,004$ , $d = 0,893$ , $\alpha = + 7,05^0$ da cui:

$[\alpha] = + 196,07^0$   $[M] = + 691,4^0$.

*Base e aldeide m.ossi-benzoica,*

Il composto colla base cristallizza in piccoli aghi bianchi fusibili a 164°.

Analisi. Sostanza gr, 0,2142; $CO_2$ gr. 0,6436; $H_2O$ gr. 0,1188

Trovato %   C 81,94   H 6,16

Calcolato per $C_{24}H_{19}O_2N$ C 81,58   H 5,38.

Per $p = 0,990$ , $d = 0,890$ , $\alpha = + 1,81^0$ da cui:

$[\alpha] = + 102,71^0$   $[M] = + 362,6^0$.

*Base e aldeide m.metilossi-benzoica.*

L'aldeide m.ossi-benzoica fu metilata sciogliendola nella soda caustica all'8 % e trattandola con solfato dimetilico: il rendimento è quasi il teorico. Il composto colla base, purificato dall'alcool, fonde molto nettamente a 110°.

Analisi. Sostanza gr. 0,2139; $CO_2$ gr. 0,6393; $H_2O$ gr. 0,1131

Trovato %   C 81,51   H 5,87

Calcolato per $C_{25}H_{21}O_2N$ C 81,75   H 5,72.

Per $p = 1,09$ , $d = 0,890$ , $\alpha = + 2,71^0$ da cui:

$[\alpha] = + 139,67^0$   $[M] = + 512,6^0$

*Base e aldeide p.omo-salicilica.*

L'aldeide, preparata col metodo di Reimer, ci fu favorita dal prof. Bargellini, al quale esprimiamo i nostri ringraziamenti. Il derivato aldeido-aminico cristallizza molto bene dall'alcool e fonde a 181-182°.

Analisi. Sostanza gr. 0,2508; $CO_2$ gr. 0,7517; $H_2O$ gr. 0,1358

Trovato %   C 81,74   H 6,01

Calcolato per $C_{25}H_{21}O_2N$ C 81,75   H 5,72.

Per $p = 3,05$ , $d = 0,898$ , $\alpha = - 1,02^0$ da cui:

$[\alpha] = - 18,62^0$   $[M] = - 68,3^0$.

*Base e aldeide p.omo-salicilica metilata.*

Anche in questo caso la metilazione dell' aldeide fu raggiunta col solfato dimetilico. Il composto colla naftol-benzilamina, purificato dall'alcool fonde a 148°.

Analisi. Sostanza gr. 0,2098; $CO_2$ gr. 0,6326; $H_2O$ gr. 0,1182

Trovato °/₀ C 82,23 H 6,26

Calcolato per $C_{26}H_{23}O_2N$ C 82,08 H 6,04.

Per p = 2,00 , d = 0,893 , $\alpha = + 7,86^0$ da cui:

$[\alpha] = + 220,05^0$ $[M] = + 838,4^0$.

*Base e aldeide veratrica (dimetil-protocatechica).*

L'aldeide protocatechica, metilata in soluzione alcalina con solfato dimetilico, forma colla base dei mammelloncini bianchi piuttosto solubili nell'alcool, fusibili a 142°.

Analisi. Sostanza gr. 0,1687; $CO_2$ gr. 0,4888; $H_2O$ gr. 0,0823

Trovato °/₀ C 79,02 H 5,42

Calcolato per $C_{26}H_{23}O_3N$ C 78,59 H 5,79.

Per p = 1,116 , d = 0,890 , $\alpha = + 7,54^0$ da cui:

$[\alpha] = + 379,57^0$ $[M] = + 1506,9^0$.

*Base e aldeide floroglucinica.*

L'aldeide floroglucinica fu ottenuta col metodo di Gattermann per azione dell'acido cianidrico anidro liquido sulla floroglucina. Per azione della naftol-benzilamina in soluzione alcoolica si ottiene un liquido rossastro fluorescente, dal quale col riposo si deposita una polvere cristallina di color rosso mattone, ehe non si presta all'esame polarimetrico. Forse in questo composto il residuo dell' ossialdeide assume forma chinonica.

*Base e aldeide floroglucinica metilata.*

L'etere trimetilico della aldeide floroglucinica ci fu favorito dal prof. I. Herzig di Vienna, al quale esprimiamo anche qui i più vivi ringraziamenti. Si combina facilmente colla naftol-benzilamina in un composto assai poco solubile nell' alcool anche bollente, dal quale cristallizza in aghi bianchi fusibili a 157°.

Analisi. Sostanza gr. 0,2082; $CO_2$ gr. 0,5764; $H_2O$ gr. 0,1153

Trovato °/₀ C 75.50 H 6,15

Calcolato per $C_{27}H_{25}O_4N$ C 75,88 H 5,85.

Per p = 0,869 , d = 0,889 , $\alpha = + 6{,}52^0$ da cui:

$[\alpha] = + 421{,}9^0$ $[M] = + 1801{,}9^0$.

*Base e aldeidi amino-benzoiche.*

*L'aldeide antranilica* (o.amino-benzoica) fu preparata riducendo l'aldeide o.nitro-benzoica con solfato ferroso ed ammoniaca e distillando in corrente di vapore. Non ci fu possibile di ottenere il derivato colla naftol-benzilamina. Il gruppo aldeidico, probabilmente per la vicinanza del gruppo aminico libero, non spiega più le sue proprietà, ma se l'amino-aldeide si acetila, allora la condensazione si compie facilmente.

Il composto della base coll'*aldeide acetil-antranilica* si presenta sotto forma di polvere cristallina fusibile a 198-200°. Per la sua quasi assoluta insolubilità nella benzina anche bollente non si presta all'esame polarimetrico. Tentativi di disacetilare questo composto non condussero a buon resultato.

Così pure non si ebbero resultati favorevoli colle *aldeidi m.amino-benzoica e p.amino-benzoica.* Come è noto queste aldeidi appena preparate si condensano in composti anidridici complessi, amorfi, quasi insolubili nei solventi ordinari e che non permisero di ottenere allo stato puro i composti colla naftol-benzilamina.

Miglior resultato ci dette invece l'*aldeide p.dimetilamino-benzoica;* questa reagisce facilmente colla base formando un composto che cristallizzato più volte dall'alcool si presenta in fini aghetti bianchissimi, lucenti, fusibili a 219-220°.

Analisi. Sostanza gr. 0,1922; $CO_2$ gr. 0,5790; $H_2O$ gr. 0,1176

Trovato °/₀ C 82,16 H 6,64

Calcolato per $C_{26}H_{24}ON_2$ C 82,10 H 6,32

Per p = 0,994 , d = 0,890 . $\alpha + 12{,}46^0$ da cui:

$[\alpha] = + 704{,}21^0$ $[M] = + 2676{,}0^0$.

Riassumiamo nel presente quadro i resultati ottenuti:

| Derivati della base colle aldeidi: | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|
| o. cloro-benzoica | — 34,56° | — 128,4° |
| m. cloro-benzoica | — 68,88 | + 255,9 |
| p. cloro-benzoica | + 75,95 | + 282,2 |
| 2 cloro-5 nitro-benzoica | — 98,92 | — 412,0 |
| 2,5. di-cloro-benzoica | — 59,74 | — 242,6 |

| | | |
|---|---|---|
| o. toluica | — 93,01° | — 326,5° |
| m. toluica | + 143,73 | + 504,5 |
| p. toluica | + 196,97 | + 691,4 |
| m. ossibenzoica | + 102,71 | + 362,6 |
| m. metilossi-benzoica | + 139,67 | + 512,6 |
| p. omo-salicilica | — 18,62 | — 68,3 |
| p. omo-salicilica metilata | + 220,05 | + 838,4 |
| veratrica (dimetil protocatechica) | + 379,57 | + 1506,9 |
| floroglucinica metilata | + 421,90 | + 1801,9 |
| p. dimetilamino-benzoica | + 704,21 | + 2676,0 |

Questi risultati costituiscono una più ampia conferma delle conclusioni già altra volta formulate, relative all'influenza che esercita sul potere rotatorio la *funzione chimica* dei gruppi uniti al carbonio asimmetrico.

A mano a mano che nei diversi derivati sopra ricordati i gruppi sostituenti, contenuti nel residuo aromatico aldeidico, *fanno aumentare il carattere acido* di questo, le corrispondenti rotazioni vanno sempre più spostandosi in un dato senso (e cioè verso valori destrogiri sempre più piccoli per giungere poi anche a rotazioni sinistrogire).

Questo apparisce per es. confrontando colla rotazione del derivato benzalico il potere rotatorio dei seguenti derivati:

| | | |
|---|---|---|
| *Derivato benzalico* | [M] = | + 373,1° |
| » m. ossi-benzalico | » | + 362,6 |
| » p. cloro-benzalico | » | + 282.2 |
| » m. cloro-benzalico | » | + 255,9 |
| » p. omo-salicilico | » | — 68,3 |
| » o. cloro-benzalico | » | — 128,4 |

Il Cl, sostituente più acido dell'OH, esercita sullo spostamento della rotazione una maggiore influenza di questo. D'altra parte i gruppi sostituiti in *orto*, che hanno sulla funzione del residuo fenilico una influenza assai più spiccata che non quando si trovano in *meta* od in *para*, spiegano corrispondentemente un più grande effetto sulla rotazione.

Se con successive introduzioni di sostituenti negativi si fa gradatamente aumentare il carattere acido del gruppo fenilico, lo spostamento della rotazione a sinistra va gradatamente aumentando, come risulta dal confronto seguente:

| | | |
|---|---|---|
| Derivato | o. cloro-benzalico | [M] = — 128,4° |
| » | 2,5 di cloro-benzalico » | — 242,6 |
| » | 2 cloro-5 nitro-benzalico » | — 412,0 |

Per questi confronti avrebbe avuto un particolare interesse anche il derivato dell'aldeide *o-solfonbenzoica*, che però non fu possibile di ottenere. Considerando poi la preponderante influenza che esercitano i sostituenti in posizione orto avrebbero pure presentato uno speciale interesse i derivati delle aldeidi *floroglucinica* e *trinitro benzoica* simmetrica, nei quali si hanno rispettivamente due OH e due $NO_2$ in orto (2:6), ma, come fu già detto, i composti non si prestavano all'esame polarimetrico.

Se invece i gruppi sostituenti *fanno diminuire il carattere acido* del residuo aldeidico, si verifica uno spostamento delle rotazioni in senso contrario a quello finora osservato, si ha cioè rispetto al derivato benzalico un aumento della rotazione destrogira, come risulta dal seguente confronto:

| | | |
|---|---|---|
| *Derivato benzalico* | | [M] = + 373,1° |
| » | m. toluico (¹) | + 504,5 |
| » | p. toluico | + 691,4 |
| » | p. dimetilamino benzalico | + 2676,0 |

Se col gruppo $CH_3$ si eterifica l'ossidrile fenolico delle ossialdeidi, si verifica sempre, per quanto in misura assai diversa, uno spostamento delle rotazioni verso destra:

| | |
|---|---|
| Derivato p. omo-salicilico | p. omo-salicilico metiiato |
| — 68,3° | + 838,4° |
| m. ossi-benzalico | m. metilossi-benzalico |
| + 362,6° | + 512,6° |
| p. ossi-benzalico | p. metilossi-benzalico (anisico) (²) |
| + 1049,5° | + 1154,1° |

(¹) Il gruppo $CH_3$ in orto fa notevolmente aumentare il carattere *acido* del fenile e difatti il derivato orto-toluico è sinistrogiro.

(²) Il punto di fusione del composto anisico attivo è 148-149° invece che 188-139° come per errorè di stampa fu pubblicato.

Ciò si ripete regolarmente anche nei seguenti derivati delle aldeidi:

| | |
|---|---|
| protocatechica ($CHO : OH : OH = 1 : 3 : 4$) | [M] + 588,8° |
| vanillica ($CHO : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4$) | » + 1220,0 |
| veratrica ($CHO : OCH_3 : OCH_3 = 1 : 3 : 4$) | » + 1506,9 |
| trimetil-fioroglucinica ($CHO : OCH_3 : OCH_3 : OCH_3 = 1 : 2 : 4 : 6$) | » + 1801,9 |

Coll'aumentare del numero dei gruppi ossimetilici contenuti nel radicale aldeidico la rotazione destra si fa gradatamente maggiore, fino a raggiungere un valore considerevole nel derivato floroglucinico.

Fra i composti contenenti gruppi che fanno diminuire il carattere acido del residuo aromatico aldeidico presentavano molto interesse quelli delle amino-aldeidi, pei quali erano da aspettarsi rimarchevoli rotazioni destrogire. Già vedemmo che non fu possibile di ottenere che il solo composto *p. dimetilamino-benzalico*. Questo derivato contiene il gruppo $—N\langle^{CH_3}_{CH_3}$. che evidentemente è il più basico fra tutti quelli presi in considerazione, ed infatti il composto presenta anche la più forte rotazione a destra:

$$[M] = +2676,0^\circ.$$

Colle presenti ricerche oltre 40 composti delle aldeidi aromatiche colla naftol-benzilamina sono stati presi in esame e quindi lo studio polarimetrico di questo gruppo di sostanze può considerarsi pienamente sviluppato. Le correlazioni osservate si manifestano, come si è visto, colla più grande regolarità e permettono di trarre delle conclusioni non prive di importanza.

Sarebbe dopo ciò interessante di esaminare il potere rotatorio di qualche altro gruppo di composti, che presentassero condizioni di ricerca altrettanto favorevoli come quelli finora studiati, per riconoscere se anche essi mostrano *fra loro* correlazioni corrispondenti a quelle ora osservate, ciò che ci riserbiamo di fare con ulteriori pubblicazioni.

---

# Riduzione con fenilidrazina di derivati mono-e disazoici di fenoli e di ossialdeidi aromatiche.

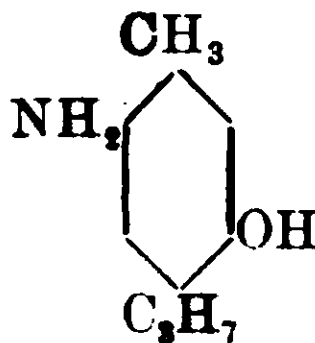
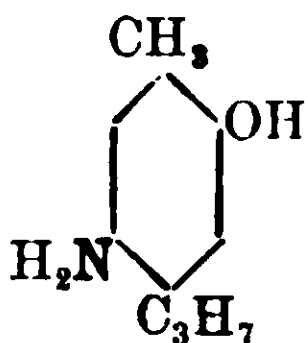
## Nota di E. PUXEDDU.

(Giunta il 1 Gennaio 1919).

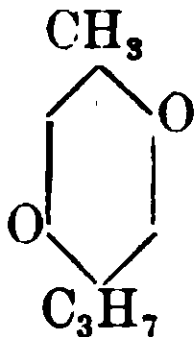
La fenilidrazina come agente di riduzione è stata oggetto di svariate ricerche, che sono state da me riassunte in una recentissima nota comparsa in questo periodico [1].

Gli ossiazocomposti si riducono facilmente e rapidamente ad aminaienoli; analogamente si comportano i derivati azoici degli ossiacidi mediante i quali si arriva agli aminossiacidi.

In questa nota oltre ad alcuni derivati monoazoici di fenoli sono stati piesi in esame due disazafenoli e il derivato azoico dell'aldeide salicilica. I disazofenoli sono il disazotimolo e il disazocarvacrolo, che variando convenientemente le indicazioni di Mazzara e Possetto, ho potuto ottenere con ottima resa e allo stato assolutamente puro. Il primo è nna sostanza rossa bruna in aghi lunghi e flessibili di aspetto setaceo con punto di fusione 180°-185°. Mazzara e Possetto hanno dato un punto di fusione più basso (168°). A causa di tale discordanza ho creduto opportuno di ripetere l'analisi del composto. Essa dà un derivato acetilico aranciato fondente a 145°-155°. Il disozocarvacrolo si presenta con caratteri fisici e chimici analoghi al precedente. E' notevole in questi due composti la loro assoluta insolubilità negli alcali, come se avessero perduto il loro carattere fenolico. La riduzione con fenilidrazina del benzolazocarvacrolo e del benzolazotimolo mi ha condotto ai due aminofendi corrispondenti:

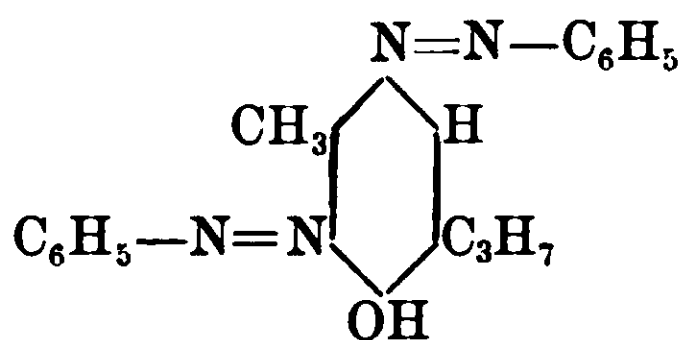
$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \text{(ring: OH, } H_2N\text{)} & & \text{(ring: } NH_2\text{, OH)} \\ C_3H_7 & & C_3H_7 \end{array}$$

i quali ossidati con una soluzione concentrata di cloruro ferrico danno origine a uno stesso prodotto di ossidazione, il timochinone:

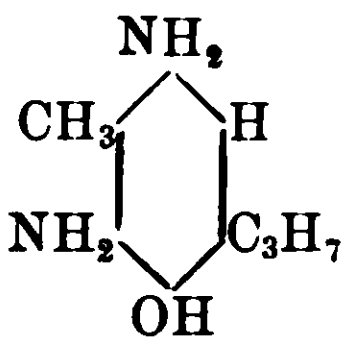
(1) Gazz. Chim. it. 46 (1916) p. 71.

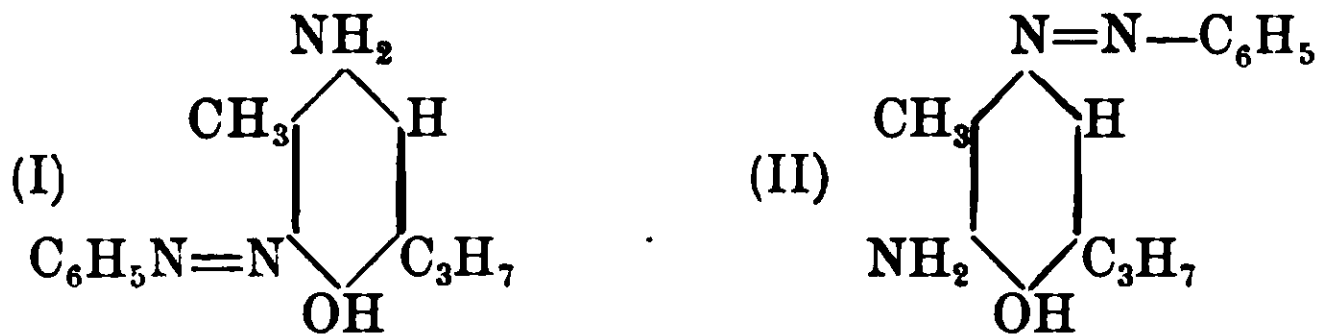
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown O \\ | \qquad | \\ O \diagdown \quad \diagup \\ C_3H_7 \end{array}$$

Nella riduzione dei disazocomposti per la presenza di due gruppi azoici c'era d'aspettarsi la formazione di un diaminofenolo ed effettivamente nell'operare la riduzione del disozatimolo ho potuto ottenere una bella sostanza, bianca che probabilmente è il diamino in questione.

Però questo è talmente instabile che se pure si riesce a separarla si altera rapidamente annerendosi e resinificandosi.

Al disazotimolo spetta senza dubbio (1) la seguente formola:

$$\begin{array}{c} N{=}N{-}C_6H_5 \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown H \\ C_6H_5{-}N{=}N \diagdown \quad \diagup C_3H_7 \\ OH \end{array}$$

Nella riduzione o si riducono entrambi i due gruppi azoici e si forma il diaminotimolo corrispondente:

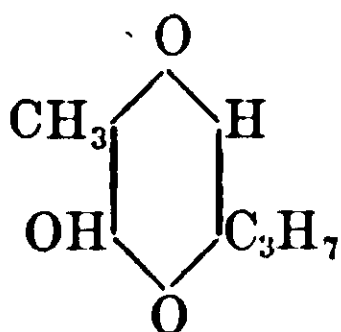
$$\begin{array}{c} NH_2 \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown H \\ NH_2 \diagdown \quad \diagup C_3H_7 \\ OH \end{array}$$

ed è la reazione che in realtà si produce nelle condizioni sperimentali da me eseguite, oppure potrebbe avvenire che un solo dei gruppi azoici si riducesse ed allora si vorrebbe formare un ossiaminoazo (I) e (II):

$$\text{(I)} \quad \begin{array}{c} NH_2 \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown H \\ C_6H_5N{=}N \diagdown \quad \diagup C_3H_7 \\ OH \end{array} \qquad \text{(II)} \quad \begin{array}{c} N{=}N{-}C_6H_5 \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown H \\ NH_2 \diagdown \quad \diagup C_3H_7 \\ OH \end{array}$$

Esperienze in corso di esecuzione mi mettono in grado di affermare che variando opportunamente le condizioni sperimentali possono verificarsi i due casi accennati.

(1) Gazz. Chim• it. 29 (1889( p. 848

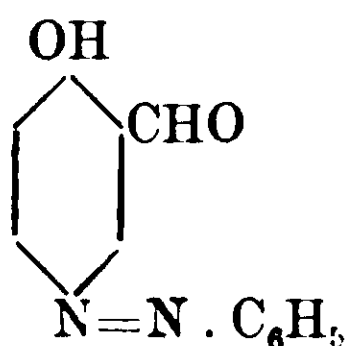
Nelle ricerche descritte in questa nota la riduzione è operata sul miscuglio del disazotimolo e fenilidrazina senza impiego di solvente; il composto che prende origine è certamente un diaminotimolo della formola indicata in precedenza. Siccome non mi è stato possibile, come ho già detto e come spiegherò meglio sulla parte sperimentale, ottenere il diamino allo stato puro ho voluto seguire, per dimostrare effettivamente la sua presenza nel prodotto della riduzione, il metodo già seguito dal Mazzara e Possetto che consiste nello studio dei prodotti di ossidazione [1].

Se appena finita la riduzione del disazotimolo mediante la fenilidrazina si versa il prodotto ottenuto in una soluzione concentrata di cloruro ferrico e si distilla in corrente di vapore si ottiene una bella sostanza rosso-mattone fondente a 165° che ha i caratteri di un ossitimochinone:

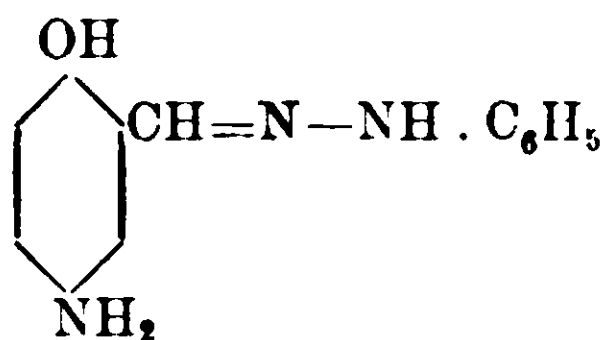
```
        O
       / \
  CH3 /   \ H
     |     |
  OH  \   / C3H7
       \ /
        O
```

il quale deriva dal diaminotimolo in seguito alla trasformazione di un gruppo aminico in gruppo ossidrilico, mentre l'ossidrile e l'altro gruppo aminico determinano la funzione chinonica [2].

Analogo comportamentó manifesta il diamino carvacrolo con l'ossidazione mediante cloruro ferrico da un ossitimochinone diverso dal primo come ha dimostrato il Mazzara [3] contrariamente alle vedute di Carstaujen, Sadenburg e Liebermann [4].

Un altro composto azoico è stato oggetto di studio: l'azobenzolsalicilaldeide ottenuta per la prima volta da Tummeley [5]:

```
      OH
     /  \ CHO
    |    |
    |    |
     \  /
      N=N . C6H5
```

(1) Gazz. Chim. It, XV. p. 214-228
(2) » » XIX p. 337.
(3) » » XX p. 475.
(4) Berichte X. 1222.
(5) Annalen 251 p. 182.

Anche questo derivato si riduce con la fenilidrazina quando venga trattata nel solito modo, però la fenilidrazina oltre ad operare una riduzione nel gruppo azoico, reagisce col gruppo aldeidico dando origine a un ossiaminofenilidrazone:

$$\text{OH} \quad \text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{CH}=\text{N}-\text{NH} \, . \, \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{NH}_2$$

## PARTE SPERIMENTALE

### *Mono-e disazotimolo.*

I due prodotti azoici si formano nella stessa reazione. Siccome avevo di mira sopratutto la riduzione del disazocomposto ho variato opportunamente le indicazioni di Mazzara e Possetto [1] per mettermi nelle migliori condizioni di resa per questo secondo prodotto.

Gr. 20 di anilina pura distillata due volte vennero trattate con gr. 50 di HCl fumante e con 200 c. c. di acqua. Questa soluzione venne diazotata con 80 c. c. di nitrito potassico al 20 $^0/_0$ e poi riversata in una soluzione alcalina di timolo contenente gr. 30 di timolo sciolto in 400 c. c. di potassa al 20 $^0/_0$. La copulazione si fa aggiungendo a piccole porzioni il diazosale raffreddando con ghiaccio e agitando continuamente. Si forma un precipitato bruno mentre il liquido si colora intensamente in rosso-sangue.

Il monoazotimolo si estrae dal liquido rosso-sangue o per trattamento con acido cloridrico diluito o lasciando a sè il liquido fino a che il composto azoico si separa per idrolisi. Ridisciolto in potassa a caldo si separa col raffreddamento nuovamente il benzolazotimolo, che si purifica o per ripetute idrolisi della soluzione alcalina o per cristallizzazione dell'alcool diluito. E' una bella sostanza rossa in aghi prismatici solubile nei solventi organici e fonde a 112°-114°.

Il *disazotimolo* si trova nel precipitato bruno ottenuto con la copulazione; si lava con potassa bollente il precipitato fino a completa soluzione del monoazo che vi si trova presente e poi si filtra.

La purificazione del disazotimolo riesce assai bene con ripetute cristallizzazioni dell'alcool e dell'etere acetico. Il prodotto si presenta in aghi lunghissimi e sottili, quasi esili fibre flessibili di colore rosso-

bruno, affatto insolubili negli alcali, sia a freddo che a caldo. All'acido cloroidrico conferisce una assai bella colorazione violacea. Fonde, dopo tre cristallizzazioni dell'alcool e due successive dell'etere di petrolio, a 180°-185°. Il punto di fusione da me trovato è notevolmente più elevato di quello dato da Mazzara (168) ed ho creduto perciò necessario ripetere le analisi, che però dimostrano l' identità dei due prodotti;

Gr. 0,4278 di sost. forniscono gr. 0,2580 di $H_2O$ e gr. 1,1550 di $CO_2$.

Gr. 0,3263 di sostanza forniscono c. c. 44 di N alla temperatura di 19° e alla pressione di 758 mm. Hg.

| % Calcolato p. $C_{22}H_{22}N_4O$ | | Trovato % |
|---|---|---|
| C | 73,75 | 73,60 |
| H | 6,14 | 6,69 |
| N | 15,64 | 15,46 |

Il disazotimolo è solubile nella maggior parte dei solventi organici. Al contrario di quanto hanno trovato Mazzara e Possetto (l. c.) esso fornisce un derivato acetilico, trattandone gr. 2 con anidride acetica e acetato sodico fuso a ricadere a bagno di lega per sei ore e poi versando il miscuglio in acqua fredda si ottiene una sostanza oleosa densa e rossa che solidifica dopo un po' di tempo. Si ha per filtrazione una polvere cristallina che si purifica dall'etere di petrolio. Cristalli sottili aghiformi setacei di colore arancio, fondenti a 145°-155°. Un saggio trattato con $H_2SO_4$ e alcool mette in evidenza il gruppo acetilico.

### *Riduzione del benzolazotimolo.*

Un miscuglio di gr. 3 di benzolazotimolo con gr. 6 di fenilidrazina è stato riscaldato direttamente in un palloncino. La riduzione procede come con gli altri composti ossiazoici e dà luogo ad una sostanza giallastra che è stata ripetutamente cristallizzata dal benzolo.

Pura è in iscaglie bianche brillanti fondenti a 178°-179°, solubile nei solventi organici. È l' aminotimolo: si scioglie infatti in idrato sodico diluito e negli acidi minerali.

L' ho facilmente trasformato in timochinone: mediante trattamento con cloruro ferrico, a freddo si ottiene una soluzione bruna

gialla ed una sostanza oleosa che si rapprende col raffreddamento. Questa cristallizzata dall'alcool diluito fonde a 44°; ha odore pungente.

*Riduzione del disazotimolo.*

Il disazotimolo quando è puro reagisce energicamente con la fenilidrazina e dà un liquido bruno denso che per ulteriore riscaldamento si chiarifica.

I tentativi per estrarre e separare il prodotto della reazione sono rimasti infruttuosi. In un solo caso spingendo il riscaldamento del miscuglio fino ad avere un residuo pastoso e poi aggiungendo etere assoluto ho notato la separazione di una ostanza bianca cristallina che però si è imbrunita rapidamente. Il diaminotimolo che prende origine certamente nella reazione non si trova ancora descritto allo stato puro se non come cloridrato o come derivato acetilico: allo stato libero si decompone rapidamente ed è finora sfnggito alle mie ricerche.

Dalle prove fatte il miglior modo d'operare è il seguente: gr. 3 di disazotimolo si mescolano intimamente con gr. 6 di fenilidrazina pura e si riscalda in un palloncino fino ad inizio della reazione. Questa una volta iniziata segue il suo corso rapidamente e poi si estingue ad un tratto. Continuando alquanto a riscaldare il palloncino si arriva ad ottenere un liquido denso giallo chiaro.

Operando in tal modo e poi trattando con etere di petrolio il prodotto della reazione si depone una sostanza gialla-grigia che imbrunisce e si decompone a circa 255°.

Per poter identificare il prodotto della riduzione ne ho fatto, appena finito il trattamento con la fenilidrazina, l'ossidazione con una soluzione concentrata di cloruro ferrico.

*Ossidazione del diaminotimolo.*

Gr. 3 di disazotimolo vengono ridotti nel modo sopra descritto e immediatamente versati in una soluzione concentrata di cloruro ferrico. Il tutto si distilla in corrente di vapore d'acqua. Distilla subito una sostanza solida che sorpassa il tubo interno del refrigerante e in parte vien fuori e si può raccogliere. È un ossitimochinone del pnnto di fusione 165°, assai solubile nei solventi organici, e specialmente in etere, di color rosso mattone.

Nella reazione si forma anche un diossitimochinone che però non passa con la corrente di vapore che in piccola proporzione.

*Riduzione dell'acetildisazotimolo.*

Venne osservato che non solo i cosidetti ossiazocomposti hanno la proprietà di ridursi con la fenilidrazina ma anche i loro derivati acetilici. Anche il derivato acetilico del disazotimolo si comporta in modo analogo. Gr. 2 di acetil derivato trattato con gr. 4 di fenilidrazina e riscaldato in una bevuta dà luogo alla viva e tumultuosa reazione. Non c'è nessuna ragione per dubitare che anche in questo caso si arrivi al diaminotimolo.

*Mono-e disazocarvacrolo.*

Questi due derivati del carvacrolo sono stati preparati usando le stesse proporzioni indicate per i corrispondenti derivati dal timolo.

Il *monoazo* rimane disciolto nella soluzione alcalina da cui si separa col trattamento descritto per il monoazotimolo. Purificato per cristallizzazione dalla ligroina è in cristalli rosso-gialli fondenti a 85°, solubile nei solventi organici.

Fatta la copulazione del diazonale con la soluzione fortemente alcalina del carvacrolo si ha un liquido rosso aranciato dove galleggia una sostanza rosso-bruna che viene separata per filtrazione e poi lavata abbondantemente prima con potassa bollente e poi con acqua. Avendo fatto varie preparazioni di questa sostanza ho potuto riconoscere il sensibile vantaggio che si ha per il rendimento nel seguire le proporzioni indicate.

Il disazocarvacrolo si mostra alquanto più solubile in alcool del disazotimolo e lo si può purificare sia da questo solvente sia dell'etere di petrolio.

È completamente insolubile in potassa anche bollente e mostra per tal comportamento di aver perduto il suo carattere fenolico. Ha un punto di fusione notevolmente più elevato di quello già trovato da Mazzara si altera alquanto a 165° e fonde a 181°-185° completamente.

Ho rifatto anche per questo disazo l'analisi:

gr. 0,3002 di sostanza forniscono gr. 0,1760 di $H_2O$ e gr. 0,8115 di $CO_2$.

gr. 0,2515 di sostanza fornisce c. c. 34 di N alla temperatura di 20 e alla pressione di 757 mm. di Hg.

| % Calcolato p. $C_{22}H_{22}N_4O$ | | Trovato % |
|---|---|---|
| C | 73,75 . . . . | 73,72 |
| H | 6,14 . . . . | 6,51 |
| N | 15,64 . . . . | 15,38 |

Il disazocarvacrolo mostra nel suo comportamento chimico completa analogia col disazotimolo ed anche il suo aspetto (aghi prismatici lunghi e setacei di color bruno) lo fanno molto rassomigliare al detto composto col quale si può confondere anche per aver quasi lo stesso punto di fusione. Con anidride acetica e acetato sodico fornisce anch'esso un derivato acetico che però è nettamente diverso da quello del disazotimolo.

L'acetildisazocarvacrolo si presenta come una polvere bruna nera ed è costituita da piccoli granuli.

*Riduzione del monoazocarvacrolo.*

La riduzione del monoazocarvacrolo con fenilidrazina era stata fatta già da Oddo e Puxeddu (1). Ho voluto ripetere la riduzione per ottenere l'aminocarvacrolo ad uno stato di maggiore purezza. Infatti partendo dal benzolazocarvacrolo assolutamente puro e cristallizzando molte volte dal benzolo il prodotto della riduzione si ottiene una sostanza bianca madreperlacea con una leggerissima tinta gialla col punto di fusione 134°.

È l'aminocarvacrolo di Paternò e Canzoneri (2) molto alterabile all'aria e solubile in diversi solventi organici. Anche l'aminocarvacroio trattato con soluzione concentrata di cloruro ferrico fornisce il timochinone.

*Riduzione del disazocarvacrolo.*

Ho proceduto come con il disazotimolo. Si ha anche in questo caso una reazione viva e tumultuosa con schiumeggiamento. La riduzione procede rapidissimamente e poi si arresta ad un tratto.

La separazione del diaminocarvacrolo non è riuscita: esistono qui le stesse difficoltà accennate nella riduzione del disazotimolo. Per dimostrare che effettivamente il diamino si forma ho eseguito l'ossidazione del prodotto della riduzione.

(1) Gazz. chim. it. 35 pag. 603.
(2) Gazz. chim. it. 8 pag. 501.

*Ossidazione del diaminocarvacrolo.* Analogamente al modo usato per il diaminotimolo ho trattato il diaminocarvacrolo impuro con cloruro ferrico e poi ho estratto con corrente di vapore. Viene trascinata una sostanza giallastra che cristallizzata dall' alcool diluito fonde a 180° ed è solubile negli idrati alcalini con colorazione violetta. È questo il β-ossitimochinone descritto da Mazzara ([3]) ritenuto prima identico con l'ossitimochinone che si ottiene dall'ossidazione del diaminotimolo.

*Benzolazo salicilaldeide.*

L' ho preparata variando alquanto le indicazioni di Tunmeley ([4]). Gr. 20 di aldeide salicilica pura si sciolgono in c.c. 200 di potassa al 20 %. A questa soluzione si è aggiunta a piccole porzioni il liquido diazoico preparato con gr. 18 di anilina, c.c. 50 di acido cloridrico concentrato e c.c. 70 di nitritopotassico al 20 % Precipita una polvere rosso-aranciata che viene sciolta in soda diluita e riprecipitata con acido acetico. Si ottiene così una polvere giallo-rossa che si purifica per cristallizzazione dall'alcool. Aghi prismatici fusibili a 132°.

In questa preparazione e in altre ho notato che oltre a questo prodotto si formano altre due sostanze azotate con punti di fusione diversi che sto ora analizzando.

*Riduzione della benzolazo-salicilaldeide.*

Anche questo composto si comporta con la fenilidrazina analogamente ai derivati azoici dei fenoli. Si ha una reazione un po' lenta dapprima ma che poi si ravviva e procede rapidamente dando un liquido bruno chiaro che per raffreddamento cristallizza in una massa gialla. Ricristallizzando tre volte dal benzolo la massa gialla si ha un prodotto puro che conserva, un po' attenuato il color giallo, e che fonde a 165°. Causa la piccola quantità di prodotto non ho potuto fare di questa sostanza che un' analisi di azoto, che si accorda con un derivato aminico di un fenilidrazione dell'aldeide salicilica.

Gr. 0,2423 di sostanza forniscono c.c. 37,3 di azoto alla temp. di 11.5 e alla pressione di 755 mm. di Hg.

| Calcolato p. $C_{13}H_{13}N_3O$ | | Trovato % |
|---|---|---|
| N % | 18,5 . . . . | 18.2. |

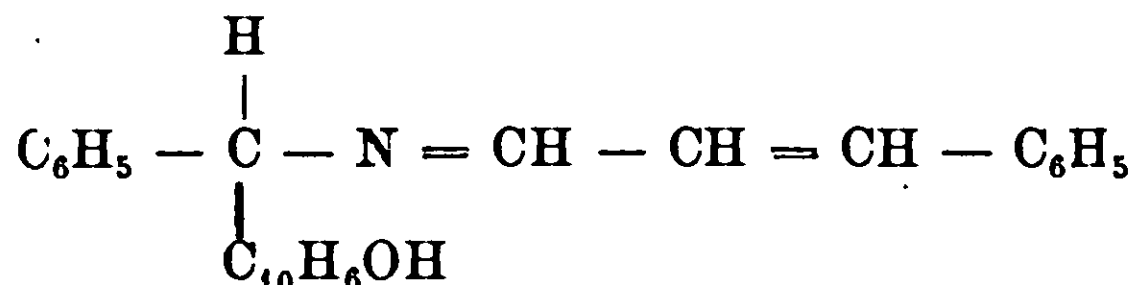
([3]) Gazz. chim. it. 20. 479.
([4]) Annalen - 251. p. 182.

Cagliari. Istituto di Chimica Generale.

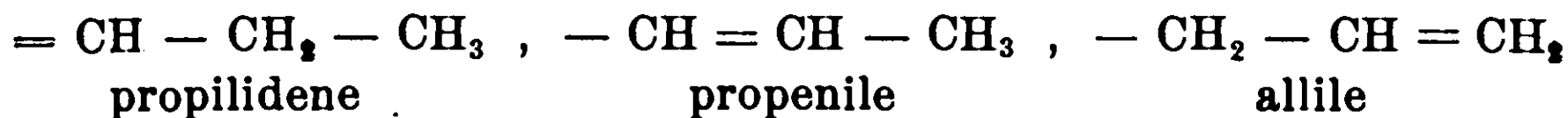
## Costituzione chimica e potere rotatorio.
## IV. Composti cinnamici sostituiti.

### Nota di MARIO BETTI.

Per i miei studi sul potere rotatorio offrivano speciale interessa i prodotti di sostituzione della cinnamal-naftol-benzilamina:

$$C_6H_5 - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_{10}H_6OH}{C}} - N = CH - CH = CH - C_6H_5$$

otticamente attiva. Questi composti differiscono dai derivati benzalici precedentemente studiati ([1]), per un gruppo $-CH=CH-$ e permettono anche di studiare l'influenza di questo sul potere rotatorio.

Il legame etilenico, come è noto, determina di solito un forte aumento nelle rotazioni ([2]), ma è anche da tener conto del fatto che in questi composti esso si trova assai distante dal carbonio asimmetrico. Ora per mezzo di composti isomerici otticamente attivi contenenti rispettivamente i seguenti gruppi:

$$\underset{\text{propilidene}}{= CH - CH_2 - CH_3}\ ,\quad \underset{\text{propenile}}{- CH = CH - CH_3}\ ,\quad \underset{\text{allile}}{- CH_2 - CH = CH_2}$$

è stato dimostrato che l'azione del doppio legame sulla rotazione va divenendo tanto più piccola, quanto più esso è lontano dal carbonio asimmetrico ([3]).

Anche l'influenza della funzione chimica dei gruppi sostituenti era interessante riconoscere come si manifestasse in tali condizioni. È stato in fatti mostrato che il fenile, al quale sono dovute le forti rotazioni di alcuni composti contenenti il gruppo:

$$- CO - C_6H_5$$

([1]) Gazz. chim. ital., *37*, I, 62; *37*, II, 5; *46*, I, 200, (1916).

([2]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chem., *20*, pag. 583 (1896); Heller e Müller, C. R., *129*, pag. 1007 (1899); Haller, C. R., *136*, pag. 1222 (1903); Rupe, Ann. d. Chem., *327*, pag. 157 (1903); Minguin, C. R., *138*, pag. 578 (1904); *140*, pag. 946 (1905), ecc.

([3]) Zelinsky, Bull. *30*, pag. 342 (1903); Haller e Desfontaines, C. R., *136*, pag. 1613 (1903).

ha un'azione molto minore se i composti contengono invece il gruppo.

$$— CO — CH_2 — C_6H_5;$$

ed altri esempi simili sono pure poco conosciuti ([1]).

Infine questi derivati cinnamici permettono di studiare l'influenza dei sostituenti nella posizione α non presa finora in considerazione:

I composti furono preparati come quelli descritti nelle Note precedenti facendo reagire le diverse aldeidi colla β.naftol-benzilamina destrogira ( [α] = + 58,90°).

Per le misure ottiche servirono soluzioni benzeniche. I valori di α si riferiscono a osservazioni fatte in un tubo lungo 200 mm. per mezzo della luce del sodio, alla temperatura di 10-12°, con soluzioni contenenti *p* gr. di sostanza in 100 gr. di soluzione ed aventi la densità *d*.

**Base e aldeide cinnamica.**

Minutissimi cristalli di color paglierino, poco solubili nell'alcool, fusibili a 156°.

Analisi. Sostanza gr. 0,1832; $CO_2$ gr. 0,5770; $H_2O$ gr. 0,0986.

Trovato %: C 85,90; H 5,98.

Calcolato per $C_{26}H_{21}ON$: C 85,94; H 5,78.

Per p = 0,5718 , d = 0,889 , α = + 4,86° da cui:

[α[ = + 478,04° [M] = + 1775,8°.

**Base e aldeide p.nitro-cinnamica.**

Le due aldeidi nitro-cinnamiche o- e p- furono separate per mezzo dei loro composti bisolfitici, cristallizzate più volte e identificate sia col punto di fusione, sia per mezzo dei caratteri dei loro fenilidrazoni.

L'aldeide p.nitro-cinnamica forma colla base un composto cristallizzato in aghetti color nocciuola fusibili a 140° e poco solubili nell'alcool.

Analisi. Sostanza gr. 0,1395; $CO_2$ gr. 0,3895; $H_2O$ gr. 0,0662.

Trovato %: C 76,15; H 5,27

Calcolato per $C_{26}H_{20}O_3N_2$: C 76,47; H 4,90.

([1]) Rupe, loco cit. — Guye e Chavanne, Bull. [3], *15*, pag. 177; Tschugaeff, Ber. *31*, 1777 (1898); Guye, Proc. chem. Soc., *17*, 48 (1901), ecc

Per p = 0,720 , d = 0,8889 , $\alpha = + 5,06^0$ da cui :

$[\alpha] = + 395,3^0$ $[M] = + 1613^0$.

**Base e aldeide o.nitro-cinnamica.**

Aghetti di colore giallognolo, assai solubili nell'alcool, fusibili a 152°.

Analisi. Sostanza gr. 0,2779 ; $CO_2$ gr. 0,7711 ; $H_2O$ gr. 0,1215.

Trovato °/₀ : C 75,68 ; H 4,86

Calcolato per $C_{26}H_{20}O_3N_2$ : C 76,47 ; H 4,90.

Per p = 2,380 , d = 0,8910 , $\alpha = + 16,66^0$ da cui :

$[\alpha] = + 350,1^0$ $[M] = + 1428^0$.

**Base e aldeide α.cloro-cinnamica.**

Polvere microcristallina, bianca, poco solubile nell'alcool, fusibile a 138,5°.

Analisi. Sostanza gr. 0,0981 ; $CO_2$ gr. 0,2837 ; $H_2O$ gr. 0,0453.

Trovato °/₀ : C 78,87 ; H 5,13.

Calcolato per $C_{26}H_{20}ONCl$ : C 78,49 ; H 5,03.

Per p = 0,918 , d = 0,8898 , $\alpha = + 3,26^0$.

$[\alpha] = + 199,55^0$ $[M] = + 793^0$.

**Base e aldeide α.bromo-cinnamica.**

Minuti cristalli lucenti di color paglierino solubili nell'alcool, fusibili a 116°.

Analisi. Sostanza gr. 0,1178 ; $CO_2$ gr. 0,3054 ; $H_2O$ gr. 0,0513.

Trovato °/₀ : C 70,71 ; H 4,84.

Calcolato per $C_{26}H_{20}ONBr$ : C 70,59 ; H 4,53.

Per p = 1,031 , d = 0,8902 , $\alpha = + 2,68^0$ da cui :

$[\alpha] = + 146,0^0$ $[M] = + 645^0$.

**Base e aldeide α.cloro-p.nitro-cinnamica.**

Per la nitrazione l'aldeide α.cloro-cinnamica fu sciolta a 0° nell'acido solforico concentrato, al quale era stato aggiunto nitro in piccolo eccesso. Quindi la soluzione fu versata in molta acqua ghiaccia. L'operazione col nitro procede molto speditamente e con maggior sicurezza che non coll'acido nitrico fumante e non si ottengono affatto prodotti oleosi, purchè si eviti il minimo riscaldamento. La

separazione delle due aldeidi o- e p-nitro-sostituite si raggiunge per cristallizzazione frazionata dall'alcool.

Il composto α.cloro-p.nitro-cinnamico forma degli aghetti finissimi di color cannella, poco solubili nell'alcool: sono difficili a purificarsi perchè si resinificano facilmente. Puri fondono a 124°.

Per $p = 1,472$ , $d = 0,8901$ , $\alpha + 2,24°$ da cui:

$[\alpha] = + 85°,5$ $[M] = + 378°$.

**Base e aldeide α.bromo-p.nitro-cinnamica.**

Aghetti microscopici di color giallo, poco solubili nell'alcool, fusibili a 102°. Le soluzioni sono colorate intensamente in giallo e perciò l'esame ottico fu fatto per mezzo della luce Auer filtrata attraverso ad una soluzione di bicromato potassico.

Per $p = 1,310$ . $d = 0,8901$ $\alpha = + 1,72°$ da cui:

$[\alpha] = + 73,8°$ $[M] = + 359°$.

**Base e aldeide α.cloro-o.nitro-cinnamica.**

Polvere cristallina di colore giallognolo, fusibile a 101-104°, assai solubile nell'alcool.

Per $p = 1,425$ , $d = 0,8902$ , $\alpha = + 1,56°$ da cui:

$[\alpha] = + 61,5°$ $[M] = + 272°$.

I risultati ottenuti sono riassunti nel quadro seguente:

| Derivati della base destrogira: | | | =CH—R | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| coll'aldeide | | cinnamica | $=CH-CH=CH-C_6H_5$ | +478,04° | +1775,8° |
| » | p.nitro- | » | $=CH-CH=CH-C_6H_4NO_2$ | +395 ,3 | +1613 |
| » | o.nitro- | » | $=CH-CH=CH-C_6H_4NO_2$ | +350 ,1 | +1428 |
| » | α.cloro- | » | $=CH-CCl=CH-C_6H_5$ | +199 ,55 | + 793 |
| » | α.bromo- | » | $=CH-CBr=CH-C_6H_5$ | +146 ,0 | + 645 |
| » | α.cloro-p.nitro- | » | $=CH-CCl=CH-C_6H_4NO_2$ | + 85 ,5 | + 378 |
| » | α.bromo-p.nitro- | » | $=CH-CBr=CH-C_6H_4NO_2$ | + 73 ,8 | + 359 |
| » | α.cloro-o.nitro- | » | $=CH-CCl=CH-C_6H_4NO_2$ | + 61 ,5 | + 272 |

La forte rotazione destra del derivato cinnamico (+ 1775,8°) è probabilmente dovuta al legame etilenico. Il potere rotatorio molecolare di questo composto è fra i più grandi che si conoscano.

Il gruppo $NO_2$ dei derivati nitro-cinnamici non ha più sul potere rotatorio la spiccata influenza che esso manifesta nei derivati

nitro-beuzalici pei quali, come fu esposto nelle Note precedenti, si erano avuti i seguenti valori:

| | [M] |
|---|---|
| Derivato benzalico | + 373 ,1° |
| » p.nitro-benzalico | + 207 ,4 |
| » m.nitro-benzalico | + 167 ,6 |
| » o.nitro-benzalico | — 990 ,7 |

Nondimeno anche qui l'entrata del gruppo $NO_2$ determina una diminuzione della fortissima rotazione destra del derivato cinnamico, senza che però si giunga fino a rotazioni levogire:

| | [M] |
|---|---|
| Derivato cinnamico | + 1775,8° |
| » p.nitro-cinnamico | + 1613 |
| » o.nitro-cinnamico | + 1428 |

Come era da aspettarsi anche la differenza relativa alle posizioni o- e p- non è più così marcata come nei derivati benzalici.

Nella posizione α- invece l'influenza dei sostituenti acidi Cl e Br è assai rilevante e le modificazioni del potere rotatorio sono anche più grandi di quelle verificate cogli stessi sostituenti nei derivati benzalici. In una precedente pubblicazione ([1]) fu infatti mostrato che se nel composto dell'aldeide p.ossibenzoica, fortemente destrogiro, si fa coll'introduzione di atomi di bromo aumentare il carattere acido del residuo aldeidico, la rotazione destra gradatamente diminuisce:

| | [α] |
|---|---|
| Derivato p.ossibenzalico | + 1049,5° |
| » 3bromo-p.ossibenzalico | + 648 |
| » 3,5bibromo-p.ossi-benzalico | + 471 |

Lo stesso si verifica anche nei derivati cinnamici α-alogenati:

| | [M] |
|---|---|
| Derivato cinnamico | + 1775,8° |
| » α-cloro-cinnamico | + 793 |
| » α-bromo-cinnamico | + 645 |

([1]) Gazz. chim. ital., *37*, II, pag. 11.

La rotazione destra di questi composti diminuisce dell'altro se, introducendovi un gruppo $NO_2$ si fa aumentare ancora la funzione acida dei residui aldeidici:

| | [M] |
|---|---|
| Derivato α.cloro-p.nitro-cinnamico | + 378° |
| » α.bromo-p.nitro-cinnamico | + 359 |
| » α.cloro-o.nitro cinnamico | + 272 |

Coi derivati cinnamici si arriva dunque a risultati corrispondenti a quelli già altre volte ottenuti. L'aumentata distanza dei gruppi tipici dal carbonio asimmetrico non fa che attenuare la loro influenza.

---

## Paramagnetismo e dissimetria chimica.

### Nota preliminare di A. QUARTAROLI.

In una nota sui fattori che determinano la suscettività delle soluzioni ho accennato anche alla questione dei sali diamagnetici o debolmente paramagnetici di certi elementi i quali danno origine in generale e sali fortemente magnetici. Ciò verificasi tanto allo stato di soluzione che allo stato solido. Siccome tale fenomeno dev'essere, a mio credere, messo in relazione con altri estranei all'argomento trattato in detto lavoro, mi sono proposto di esporre a parte, in questa nota preliminare, alcune considerazioni su tale importante argomento.

Pascal ([1]), dalla determinazione della suscettività di certi sali complessi, aveva dedotto che le proprietà magnetiche procedono di pari passo colle proprietà chimiche e che lo scomparire delle reazioni caratteristiche del catione magnetico è accompagnato da una diminuzione o scomparsa delle proprietà magnetiche. Io ho dimostrato però che non v'è relazione alcuna fra la concentrazione degli ioni liberi provenienti dalla dissociazione parziale del complesso e la suscettività ([2]); non solo, ma avendo pensato di sperimentare con soluzioni di sali magnetici, particolarmente di ferro, in presenza di

([1]) C. R. 147, 56, 242, (1908) — Journ. d. Phys. (4) 7, 921 (1908).
([2]) Gazz. Ch. Ital. 1914. P. I.

ossiacidi e alcaline per ammoniaca, ho trovato in generale suscettività quasi uguale e in qualche caso superiore a quella degli stessi sali semplici, nonostante che tutti o quasi le reazioni caratteristiche di detti cationi fossero scomparse.

Dunque probabilmente l'interpretazione di questi fatti va connessa con un'altra questione d'indole assai generale: quella delle condizioni di struttura della molecola perchè si presenti il fenomeno del paramagnetismo. Ed esaminando l'insieme dei fatti, ho fatto una osservazione assai ovvia, ma che tuttavia non ha mai attirato l'attenzione dei fisici che hanno studiato la questione, i quali non sempre si sono occupati del lato strettamente chimico di essa. I metalli magnetici, o meglio i metalli che generano sali magnetici appartengono a quella categoria di elementi che offrono un materiale più ricco per le moderne teorie della valenza, le quali però non si sono per ora valse di questa importantissima proprietà fisica dalla quale forse nuova luce potrebbero ricevere le teorie rappresentative di Werner, Abegg e Stark.

Tralasciando gli elementi delle terre rare, è noto che i metalli che danno origine a sali magnetici costituiscono una parte ininterrotta del primo grande periodo, precisamente dal cromo al rame. E' noto che questi elementi, specie il cromo e il manganese danno origine a molte serie di combinazioni: in quelle al minimo predominano le proprietà metalliche in accordo alla posizione nel periodo (essendo questi elementi più vicini al K che al Br), in quelle al massimo (nelle quali si raggiunge la valenza limite del gruppo) predominano le proprietà metalloidiche che sono proprie infatti degli ultimi gruppi. Negli elementi di transizione che vanno dal ferro al rame avvengono con continuità quelle modificazioni di proprietà che devono poi rendere compatibile il rame col primo gruppo: le forme al massimo diventano sempre più difficilmente raggiungibili e son rappresentate solo da composti speciali (sali complessi, composti carbonilici ecc.).

Fermando la nostra attenzione sulle combinazioni degli element magnetici, si nota questo fatto caratteristico: *che il paramagnetis è massimo per quei sali in cui v'è un minor rapporto fra le valen saturate e quelle saturabili* (calcolate in base alla forma limite d gruppo) e tale correlazione diviene pressochè perfetta se oltre a co siderare il valore numerico di tale rapporto si considera anche

*maggiore o minore facilità colla quale tale valenza limite viene raggiunta.*

E' noto che la suscettività è stata studiata particolarmente sui sali di $\dddot{Cr}$, $\ddot{Mn}$, $\ddot{Fe}$, $\ddot{Co}$, $\ddot{Ni}$, $\ddot{Cu}$. Ebbene pel *Cr* il rapporto anzidetto è $\frac{3}{6}$, pel Mn $\frac{2}{7}$, per Fe $\frac{3}{8}$; e infatti la suscettività dei sali $MnX_2$ è notevolmente superiore a quella dei sali $CrX_3$ e di poco superiore a quella dei sali $FeX_3$. Per Fe, Co, Ni i rapporti sarebbero $\frac{3}{8}$, $\frac{2}{8}$, $\frac{2}{8}$ se non che nei composti ordinari il ferro raggiunge la valenza 6, il cobalto 3, il nichel 3 ma più difficilmente del cobalto: le forme superiori sono raggiunte solo in sali complessi e composti carbonilici. E in accordo la suscettività diminuisce nello stesso ordine. Nel rame non si raggiunge nemmeno la valenza 3 in combinazioni ordinarie e i sali di rame sono molto meno paramagnetici di quelli di nichel. Finalmente nei sali di zinco in cui non si raggiunge, nemmeno in sali complessi, un grado superiore di saturazione ogni paramagnetismo è scomparso.

Inoltre in accordo alla regola enunciata i sali $MnX_3$ e $CoX_3$ sono meno magnetici dei corrispondenti $MnX_2$ e $CoX_2$ come risulta dalle ricerche di Weber (¹); fanno eccezione solo i sali ferrosi i quali in soluzione sono un po' meno magnetici dei ferrici, ciò che potrebbe essere anche dovuto ai fenomeni studiati nella mia nota precedente; d'altra parte FeO è molto più magnetico di $Fe_2O_3$ (²) e del pari NiO di $Ni_2O_3$. Il biossido di manganese è molto meno magnetico dei composti $MnX_2$ e $MnX_3$ (³). Pei sali di vanadio la suscettività di Vo, $V_2O_3$, $VO_2$ $V_2O_5$ decresce in questo ordine (⁴). Ebbene il fatto dell'essere i cromati, manganati, ferrati, composti carbonilici ecc. o diamagnetici o trascurabilmente paramagnetici si può mettere in relazione coi fatti ora riportati. Anche per quei sali complessi i quali come $K_4Fe(CN)_6$ ecc., cobaltamine ecc. entrano nella categoria di quelli classificabili colla teoria dei numeri di coordinazione, l'atomo del metallo deve ritenersi raggiunga un perfetto grado di saturazione e difatti tutti questi composti sono in generale diamagnetici. Anzi

(¹) Ann. d. Phys. *19,* 1056 (1906).
(²) Meyer-Wied. Ann. *69,* 236 (1899).
(³) Wedekind-Zeit. f. phys. Chemic. *66,* 614 (1909).
(⁴) Wedekind e Horst — Chem. Ber. *45,* 262 (1911).

data la perfetta regolarità ed estensione delle relazioni prima messe in evidenza, riterrei si dovesse logicamente considerare il diamagnetismo di questi composti come una prova del completo e perfetto grado di saturazione delle valenze (dando a questa parola il significato più lato) del metallo nei composti stessi. Deduzioni analoghe potremmo fare sui sali rameosi. Questi sono diamagnetici, mentre sembrerebbe dovessero essere più magnetici dei rameici, per le considerazioni precedenti. Ma nessuno vorrebbe sostenere che i sali rameosi stiano coi sali rameici nelle stesse relazioni p. es. dei manganosi coi manganici; si tratta, anche a parte il raddoppiamento della formola, di un tipo di composti speciali (ai quali appartengono anche i sali mercurosi e forse AgCl) ai quali deve corrispondere *una più perfetta saturazione di valenze* (invece che una meno perfetta) in confronto ai sali stessi $CuX_2$: il diamagnetismo appunto ce lo prova.

Nei composti del carbonio in cui la valenza coincide col numero di coordinazione e in tutti quei composti complessi di ferro, nichel, cobalto, platino ecc. riferibili al numero 4 o 6 di coordinazione, si concepisce la molecola come avente una struttura perfettamente simmetrica e si rappresenta, come è noto, con tetraedi od ottaedri. Ed è questa una rappresentazione non arbitraria, ma avente un contenuto giustificato dai fatti. Ora a questo concetto di simmetria si potrebbe contrapporre un concetto di dissimetria quando questo grado perfetto di saturazione non viene raggiunto e dissimetria tanto più pronunciata quanto minore è il sopradetto rapporto fra valenze saturate e saturabili e quanto più facile è raggiungere la forma limite (ciò che s' intuisce creerà un'asimmetria maggiore nel composto non saturo se non ci concepisce troppo materialmente il concetto di valenza). In questo caso infatti i tentativi di un tempo per dare formole simmetriche, raddoppiando (quasi sempre ad arbitrio) le formole stesse, non trovavano giustificazione alcuna nei fatti.

Ebbene se noi pensiamo che il paragnametismo si genera da un'asimmetria nelle correnti circolanti nelle molecole o se si vuole da un'asimmetria nelle orbite chiuse percorse dagli elettroni sì da produrre un momento magnetico risultante diverso da zero, è oltremodo interessante constatare che a questa dissimetria corrisponde una dissimetria di composizione intera nel modo dianzi accennato, mentre che a quei composti dei quali, per giustificate ragioni chimiche, si rappresenta

la molecola in modo da metterne in evidenza la simmetria corrispondono sempre proprietà diamagnetiche. Noi possiamo supporre che in composti completamente saturi o no, le orbite chiuse descritte dagli elettroni involuppino rispettiv. linee chiuse o aperte: donde un momento magnetico zero o rispettiv. più o meno discosto da zero.

E' vero che vi sono altri metalli in cui si possono saturare incompletamente le valenze, ma in nessuno v' è un così alto grado di divergenza fra le proprietà di gruppo e quelle di periodo tali che l'elemento funzioni da metalloide con altissima valenza e dia invece sali cogli acidi, corrispondenti a una valenza alquanto più bassa. D'altra parte per elementi i quali per la loro posizione potrebbero, per quanto in minor grado, originare lo stesso fenomeno, esistono pochissime determinazioni le quali in generale riguardano il solo elemento libero (così p. es. Mo, Ru, Rh, Pd ecc.). Pel platino esiste qualche determinazione che concorda con quanto s' è detto. $PtCl_4$ è inattivo cioè nè para- nè diamagnetico; $K_2PtCl_6$ invece è diamagnetico [1]; sarebbe interessante constatare se i composti $PtX_2$ sono paramagnetici, ciò che mi propongo di ricercare insieme ad altre verifiche dei principi esposti. E' anche probabile che un peso atomico poco elevato (qual' è quello dei metalli che danno i composti più fortemente magnetici) favorisca questo stato di asimmetria essendo evidente che il baricentro della molecola in seguito a una saturazione incompleta delle valenze con gruppi determinati, subirà un minor spostamento se è maggiore la massa dell'atomo formante il nucleo della combinazione.

Il comportamento di metalli stessi e delle leghe magnetiche può benissimo accordarsi coll' interpretazione proposta. Se prendiamo a considerare p. es. l'alluminio e il manganese metallici vediamo che entrambi sono debolmente paramagnetici, ma i sali di alluminio sono diamagnetici, quelli di manganese fortemente magnetici. Ora l' alluminio differisce dal manganese perchè i suoi sali corrispondono alla forma limite, nè origina sali al di sotto di questa forma. Però ciò che non avviene per combinazioni ordinarie può avvenire per combinazioni fra metalli date le loro irregolarità dal punto di vista della valenza: in leghe fatte in determinati rapporti fra Al, Cu e Mn può avvenire quell'incompleta saturazione degli atomi metallici (per parte

[1] Feytis — C. R. *52* p. 710 (1911).

anche di tutti tre gli elementi) che ha per effetto il manifestarsi del paramagnetismo. Spero di poter ottenere gli stessi fenomeni delle leghe magnetiche anche con composti amorfi a proporzioni non definite: ho constatato per ora che certi ferriti di magnesio sono più magnetici dell'idrato ferrico, nonostante che i composti ordinari del magnesio siano diamagnetici ed ho in proposito in corso varie ricerche. Non è escluso inoltre che per certi minerali, magnetici nonostante che l'analisi non riscontri la presenza di elementi magnetici, il paramagnetismo si debba attribuire a una incompleta soluzione delle valenze, non realizzabili coi comuni processi di laboratorio. Il comportamento di detti minerali si attribuisce in generale a tracce di elementi magnetici non rilevati dall'analisi, ma non dobbiamo dimenticare che il paramagnetismo non è una proprietà che si possa rilevare in una gran massa contenente tracce di sostanze magnetiche, anzitutto perchè i metodi per stabilirlo non sono sufficientemente sensibili e poi perchè esso resterebbe annullato e sorpassato dal diamagnetismo della prevalente massa.

Nei metalli liberi poi, pei quali non è certo lecito affermare che esista sempre allo stato solido quella mono-atomicità che spesso appare dalle determinazioni allo stato gasoso, il modo col quale gli atomi sono legati nella molecola può creare o no, secondo i casi, quelle condizioni alle quali s'è accennato a proposito delle leghe magnetiche; in certi casi potremo realizzare tali condizioni, in altri (come pel Mn in cui sono fortemente accentuate le proprietà metalliche e le metalloidiche) si potranno aver molecole a tipo salino, in cui gli atomi si trovino gli uni rispetto agli altri nelle condizioni in cui si trovano p. es. gli atomi di piombo nel minio. Così si può comprendere altresì che siano debolmente paramagnetici vari metalli i cui sali sono diamagnetici. E' da notarsi infine, a proposito di queste ultime osservazioni che quasi tutti i gas a molecola biatomica sono paramagnetici o trascurabilmente diamagnetici, mentre p. es. l'argo è nettamente diamagnetico.

Pisa — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico — 7 Gennaio 1916.

## Sul 2-3 Ditiosolfindene.

**Nota di ANNA MANNESSIER.**

(Giunta il 28 Gennaio 1916).

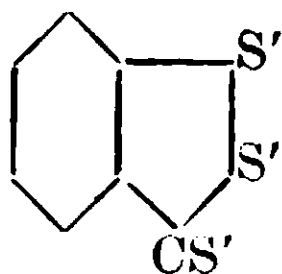
In una nota precedente [1] ho descritto come riscaldando una miscela intima di saccarina e di pentasolfuro di fosforo alla temperatura di 220°, si ottiene facilmente e con ottimo rendimento una bella sostanza gialla, la tiosaccarina:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CS\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH.$$

dimostrando così che la benzosulfimide si comporta come la canferimide precedentemente studiata, vale a dire il suo atomo di ossigeno legato al carbonio viene facilmente sostituito da uno di zolfo. Accennai anche come, nelle condizioni indicate, la tiosaccarina non rappresentasse l'unico prodotto di tale reazione, inquantochè si formavano assieme ad essa tracce d'una sostanza di colore rosso intenso, contenente zolfo e non azoto; e che, variando opportunamente le condizioni d'esperienza, poteva diventare a sua volta da secondario, il prodotto principale. In questa memoria tratterò appunto dolla preparazione, proprietà e costituzione di detta sostanza.

Essa si ottiene riscaldando la saccarina con pentasolfuro di fosforo lentamente e a circa 225-30°.

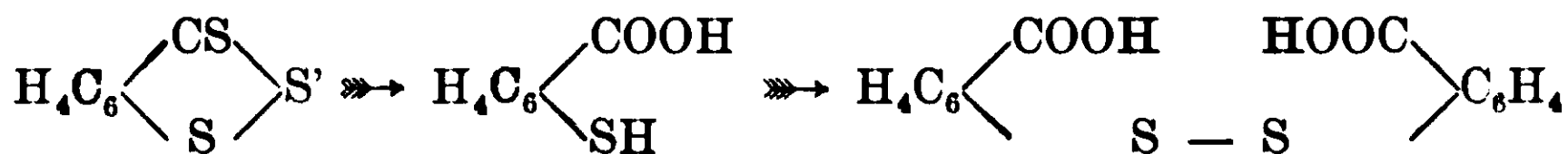
Si ha una reazione vivace con deflagrazione talvolta violenta della massa. Questa, estratta con benzolo, fornisce la nuova sostanza, che viene purificata nelle condizioni che descriverò più avanti nella parte sperimentale. Il rendimento però è molto scarso. a differenza di quello quasi teorico della tiosaccarina, fatto forse duvuto alla violenza con la quale la reazione si compie. Questa nuova sostanza cristallizza facilmente in forma variabile a seconda de' vari solventi adoperati, ha un punto di fusione molto più basso della tiosaccarina, 98°, e per la composizione centesimale e le sue proprietà corrisponde ad un composto di formola analoga a quella dell'indone e precisamente al 2-3 ditiosolfindene:

S′
S′
CS′

[1] Gazz. chim. ital. 45. I, 540.

Che la formola di costituzione di questa sostanza sia veramente questa lo provano i seguenti fatti sperimentali:

1) La determinazione del peso molecolare per via ebullioscopica.

2) Trattandola con carbonati alcalini, ma più specialmente in alcali caustici diluiti, nei quali ultimi l'azione è più profonda, prolungandone per ore l'ebullizione, si ha completa dissoluzione. Dopo raffreddamento e acidificando si sviluppa abbondantemente $H_2S$, mentre precipita una sostanza bianca giallognola. di natura acida, difficilmente cristallizzabile, che ho potuto identificare per l'acido ditiosalicilico, formatosi attraverso la seguente trafila di reazioni:

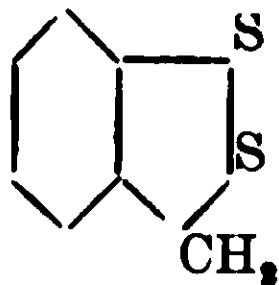
$$H_4C_6\left\langle\begin{matrix}CS\\S\end{matrix}\right\rangle S' \rightarrow H_4C_6\left\langle\begin{matrix}COOH\\SH\end{matrix}\right. \rightarrow H_4C_6\left\langle\begin{matrix}COOH\\ \end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}HOOC\\S - S\end{matrix}\left\rangle C_6H_4\right.$$

Quantunque non sia riuscita ad isolare il termine intermedio, cioè l'acido tiosalicilico, perchè, come si sa, è poco stabile, sono autorizzata dalla letteratura a credere che esso rappresenti un primo momento della reazione: infatti è noto (²) che si prepara facilmente l'acido ditiosalicilico per l'ossidazione all'aria d'una soluzione alcalina dell'acido tiosalicilico, condizione largamente soddisfatta durante il tempo dell'esperienza.

3) La riduzione effettuata per azione del sodio trasformò il ditiosalfindene, in acido ditiosalicilico con rendimento quasi teorico.

Come descriverò nella parte sperimentale, si ottiene, assieme a questo acido, piccola quantità di un prodotto insolubile negli acidi

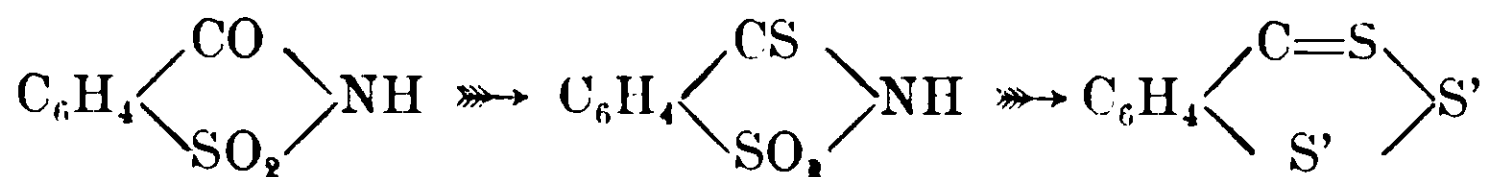
(²) List. e Stein, Berichte 31, 1669.

e nei carbonati, dal p.f. 214°, che non è improbabile sia la sostanza fondamentale di questo nuovo gruppo, cioè il ditioindene

S
S
$CH_2$

che descriverò in una prossima memoria facendo variare le condizioni per prepararlo con miglior rendimento di quello raggiunto finora con alcool e sodio.

4) Facendo reagire nelle condizioni opportune il pentasolfuro di fosforo sulla tiosaccarina si ottiene ancora il ditiosolfindente con

rendimento relativamente buono e con eguale vivacità di reazioni di quella fornita dalla saccarina. Si dimostra così sperimentalmene essere la tiosaccarina il prodotto intermedio della reazione che conduce dalla saccarina al ditiosolfindene:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH \twoheadrightarrow C_6H_4\langle{}^{CS}_{SO_2}\rangle NH \twoheadrightarrow C_6H_4\langle{}^{C=S}_{S'}\rangle S'$$

Il ditiosolfindene s'ottiene pure dal saccarinato sodico, quando s'operi sopra di esso nelle medesime condizioni che per la saccarina.

L'acqua, per prolungata ebollizione, non produce sul ditiosolfindene, nessun fenomeno, all'infuori d'una leggerissima soluzione del medesimo, che si manifesta con una tinta leggermente giallognola del liquido.

La piridina scioglie la ditiosolfindene a freddo, con colorazione giallo arancione della soluzione, ed a differenza del comportamento di questa base con la tiosaccarina, con la quale forma il sale, lascia il ditiosolfindene inalterato, e si può riottenere per aggiunta d'acqua alla soluzione.

Questo diverso modo di comportarsi venne impiegato per liberare il ditiosolfindene dalle tracce di tiosaccarina a cui è sempre più o meno commisto, e con la quale ha comune, oltre le forme cristalline diverse, i vari solventi provati.

Mettendo a ricadere per la durata di due ore, una soluzione di ditiosolfidene in piridina anidra, non s'osserva modificazione di colore, nè sviluppo di acido solfidrico : per aggiunta d'acqua alla soluzione si ripristina inalterato il ditiosolfindene.

Gli acidi cloridrico e solforico diluiti non alterano nè a freddo, nè per prolungata ebollizione il ditiosolfindene. L'acido solforico concentrato lo scioglie a freddo per aggiuntà d'acqua, ne riprecipita inalterato.

L'àcido nitrico concentrato a freddo reagisce sul ditiosolfindene, dando un corpo gommoso giallo, reazione che mi riservo di studiare in seguito, insieme alla nitrazione della saccarina e della tiosaccarina.

## PARTE SPERIMENTALE.

### *Preparazione del ditiosolfindene.*

Per tale reazione usai saccarina pura del commercio, p. f. 224°, resa convenientemente anidra. La miscela in quantità equimolecolare del pentasolfuro di fosforo e della saccarina, viene finamente polverizzata e introdotta in un palloncino, munito di canna raccordata con una bottiglia solita di lavaggio, contenente acido acetico e ciò per trattenere quella quantità di sostanza che non arriva a condensarsi sulle pareti del pallone al momento della reazione e che è trascinato dalla corrente energica dei prodotti gazosi che si formano.

Si riscalda il palloncino con debolissima fiamma. Verso 180° gli orli del miscuglio cominciano a imbrunire, si ha sviluppo di acido solfidrico e deposito di un leggero sublimato giallo chiaro sulle pareti: l'imbrunimento progredisce man mano verso il centro, per essere eompleto 220° alla quale temperatura la massa si trasforma in un liquido giallo.

Questa fenomeno, come già accennai in altra memoria [1], segna il limite della reazione atta ad avere la tiosaccarina.

Aumentando ancora di qualche grado la temperatura, si nota che il liquido si rapprende in una massa consistente, nella quale si manifestano qua e là piccole deflagrazioni accompagnate dallo sprigionamento di masse gazose d'un bel giallo rosso, di odore cattivo, irrespirabile, che producono facilmente cefalee: questo fenomeno indica l'inizio della seconda fase della reazione, che ha luogo sempre intorno a 225-230°. Il palloncino viene allora tolto dal bagno e la reazione procede istantanea, violenta, con lo svolgersi d'una massa di gaz voluminosa che si condensa in parte sulle pareti del vetro in un liquido rosso sangue il quale per raffreddamento si rapprende in cristallini rossi aghiformi, mentre la parte non condensata viene trattenuta quasi tutta lungo la canna e nella bottiglia di lavaggio. In quest'ultima si raccoglie la sostanza rossa, tiosaccarina, o qualche poco di zolfo.

(1) **Gazz. chim. ital.,** ***45*****, I, 543.**

La durata di questa seconda parte della reazione del pentasolfuro sulla saccarina non supera il minuto.

Il prodotto della reazione ottenuto nelle condizioni suddette, viene estratto ripetutamente all'ebollizione con benzolo: questo per distillazione abbandona la sostanza rossa, commista a tiosaccarina in tracce e zolfo.

Questo nuovo corpo ha comune con la tiosaccarina tutti i solventi e ciò che ne rende difficile la purificazione. Questa venne raggiunta sciogliendolo a freddo nella piridina, e riprecipitandolo con acqua, comportamento ben diverso di quello della tiosoccarina, che forma nella medesima condizione il sale con la base, e se ne libera solo per aggiunta d'acido alla soluzione. Si purifica ulteriormente poi, per successive cristallizzazioni in acido acetico, e ciò finchè una porzione osservata al microscòpio non mostrava contenere commista ai cristallini rossi, frammenti di tiosaccarina. Per l'analisi venne indi polverizzata e lasciata a lungo in essicatore nel vuoto. Essa diede i seguenti risultati:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | sostanza | gr. | 0,2532 | diedero | $CO_2$ | gr. | 0.4239 | $H_2O$ | gr. 0,0552 |
| 2) | » | » | 0,2128 | » | » | » | 0,3586 | » | » 0,0442 |
| 3) | » | » | 0,2210 | » | » | » | 0,3726 | » | » 0,0454 |
| 4) | » | » | 0,2630 | diedero | $BaSO_4$ | » | 0,9992 | | |
| 5) | » | » | 0,1934 | » | » | » | 0,7306 | | |

| | Trovato | | | | | Calcolato per $C_7H_4S_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I° | II° | III° | IV | V | |
| C % | 45,66 | 45,96 | 45,97 | — | — | 45,58 |
| H » | 2,44 | 2,33 | 2,30 | — | — | 2,19 |
| S » | — | — | — | 52.35 | 51,90 | 52,20 |

Il peso molecolare determinato in benzolo non col metodo crioscopico per la sua relativa poco solubilità sebbene con quello ebullioscopico. Risultò molecola semplice:

| Solvente | Sostanza | Concent. | Innalzament. | Trovato | Calcolato per $C_7H_4S_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,7686 | 0,0912 | 0,3985 | 0,150 | 173,73 | 184,25 |
| 4,3220 | 0,0664 | 1,5361 | 0,248 | 161,66 | » |
| 4,3220 | 0,1234 | 2,8551 | 0,480 | 155,24 | » |

Il ditiosolfindene cristallizza dall'alcol metilico, etilico, dal cloroformio, dal solfuro di carbonio, dall'acido acetico, dall'acetone, dall'etere etilico, di petrolio, dal benzolo, dalla ligroina, e in generale sotto forma d'aghi sottili d'un colore rosso intenso disposti a raggio intorno a un centro, e la di cui lunghezza può sorpassare il centimetro quando si sia lasciato raffreddare lentissimamente la soluzione. Si ottengono invece foglioline a riflessi dorati per un raffreddamento repentino. Il punto di fusione è 98°.

Il ditiosolfindene è insolubile in acqua fredda, e quasi nella bollente: a differenza della saccarina dolcissima, e della tiosaccarina molto amara da cui proviene, non ha sapore apprezzabile.

Il rendimento è scarso, circa l'otto per cento della saccarina adoperata, fatto forse dovuto alla violenza della reazione, che tentai mitigare col raffreddamento esterno del palloncino mediante carta bibula bagnata, all'apparire delie piccole deflagrazioni, operazione che non ebbe risultato soddisfacente.

Tentai pure la reazione sospendendo in xilolo, il pentasolfuro di fosforo e la saccarina, sempre quest'uitimi in rapporto equimolecolare, e mettendo il tutto a ricadere per più ore: filtrato la soluzione, questa distillata diede un residuo gommoso, rosso bruno, d'odore pessimo, che non riuscì a cristallizzare e che non corrisponde certo al ditiosolfindene.

Osservai invece, che variando il peso della massa posta a reagire, quantità piccole di saccarina e di pentasolfuro davano rendimenti un pochino migliorati. Si prepara pure il ditiosolfindene con rendimento migliorato partendo anzichè dalla saccarina dalla tiosaccarina, oppure dal saccarinato sodico, lasciando immutato il rapporto equimolecolare dei corpi messi a reagire e le condizioni di temperatura e d'esperienza richiesti dal primo metodo di preparazione descritto.

**Comportamento del ditiosolfindene.**

*Azione dell'acqua.* — L'acqua non ha azione a freddo sul ditiosolfindene; per prolungata ebollizione si ha una soluzione quasi trascurabile, resa manifesta da una leggerissima tinta giallognola del solvente. Il ditiosolfidene sospeso in essa a freddo vi si rapprende per azione del calore in un bel olio rosso sangue: dà per raffredda-

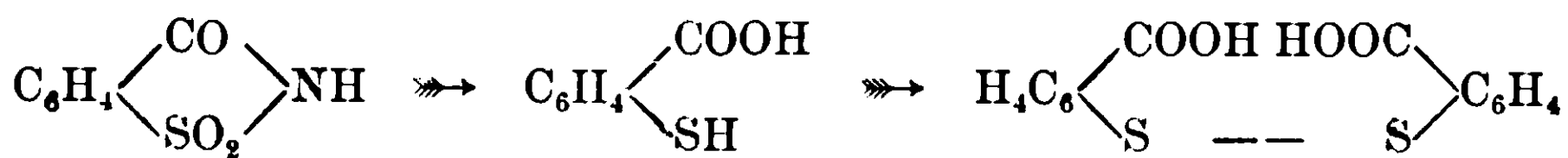
mento uno scarso rendimento di cristalli, sottili e rossi dal punto di fusione del ditiosolfindene.

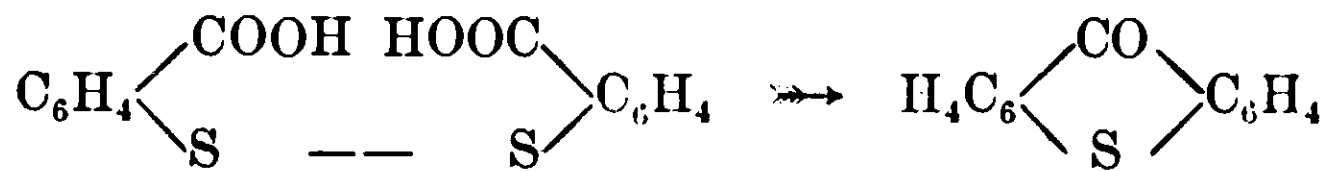
*Azione degli alcali sul ditiosolfindene.* — Il ditiosolfindene non si scioglie negli alcali a freddo in una soluzione al $10\ ^0/_0$ di idrato sodico: ha un comportamento diverso però all'ebollizione. Infatti se si sospendono in $16^0$ cm. di una soluzione di NaOH al $10\ ^0/_0$, 4 gr. di ditiosolfindene si osserva dapprima il galleggiare sul liquido della sostanza passata dallo stato cristallino a quello d'una gommosa rosso scarlatto, la quale si scioglie man mano che progredisce la durata dell'ebollizione, impartendo alla soluzione una colorazione giallo arancione, colore che indi poi tende a scomparire per ulteriore riscaldamento.

Dopo sei ore d'ebollizione si sospende e si lascia raffredare, si filtra per eliminare un leggero intorbidamento dovuto a tracce di sostanze minerali.

Il filtrato viene acidificato con acido solforico al $10\ ^0/_0$: precipitano quasi subito, con abbondante sviluppo di acido solfidrico, larghi fiocchi di sostanza d'un bianco paglierino, di naiura acida, a punto di fusione molto elevato 280-90$^{00}$, che contiene zolfo. Questo corpo insolubile nell'acqua è difficilmente cristallizzabile dai vari solventi anche dopo ripetuti passaggi attraverso soluzioni d'alcali e conseguente riprecipitazione con acidi.

Dubitando si trattasse dell'acido ditiosalicitico prodottosi a traverso i seguenti passaggi

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\SH\end{matrix}\right. \longrightarrow H_4C_6\left\langle\begin{matrix}COOH\ \ HOOC\\S\ \ -\!-\ \ S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

pensai trasformarlo in tioxantone

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\ \ HOOC\\S\ \ -\!-\ \ S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \longrightarrow H_4C_6\left\langle\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

reazione che permette identificarlo con sicurezza, e ciò mediante il procedimento seguente. La sostanza di natura acida, ricavata dai 4 gr. di ditiosolfindene, venne accuratamente lavata con $CS_2$ per eliminare tutto lo S libero, essicata, mescolata con 23 cmc di $H_2SO_4$ concentrato e 50 cm. di benzolo anidro sbattuto per un'ora, durante il quale tempo si nota l'imbrunimento dell'acido sottostante al benzolo e sviluppo di anidride solforosa.

Lasciato a sè per ventisei ore, venne indi messo per due a ricadere a bagno maria. Il prodotto raffreddato venne gettato goccia 1 acqua. precipita allora una sostanza giallo bianca che cristallizzata dall'alcool dà il tioxantene, identificato col punto di fusione costante, dalla speciale fluorescenza del soluto acido solforico concentrato. e dalla seguente combustione:
sostanza gr. 0,2356 diedero $CO_2$, gr. 0,6334, $H_2O$ gr. 0,0800.

| | Trovato % | Calcolato per $H_4C_6\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4$ |
|---|---|---|
| C | 73,31 | 73,53 |
| H | 3,80 | 3.81 |

Il rendimento era vicinissimo al teorico.

*Sale d'argento.* — A maggiore conferma della natura dell'acido trovato, ne preparai il sale d'argento, e ciò precipitandone la soluzione alcolica con nitrato d'argento, sale già noto in letteratura.

L'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2200 diedero AgCl 0.1211

| | Trovato % | Calcolato per $C_{14}H_8S_2O_4Ag_2$ |
|---|---|---|
| Ag | 41,05 | 41,49 |

*Azione dei carbonati alcalini.* — Il ditiosolfindene non si scioglie in una soluzione di $Na_2CO_3$ al 10 % e a freddo: infatti agitando la sospenzione per 10 minuti, filtrato il liquido, per acidificazione non si nota nè formazione di precipitato, nè sviluppo di acido solfidrico.

Se invece si sospende mezzo grammo di ditiosolfindene in 20 cm. di una soluzione di carbonato sodico al 10 %, e si mette a ricadere per cinque ore, si nota la soluzione della maggior parte della sostanza, fenomeno che impartisce una leggera colorazione al liquido, mentre la porzione indisciolta si rapprende sul fondo del palloncino in una gomma rosso sangue, che per raffreddamento si solidifica: per filtrazione si separa e dimostra essere sostanza inalterata. Il liquido limpido, acidificato con acido solforico diluito, sviluppa molto idrogeno solforato, e precipita una sostanza giallo bianca fioccosa, di natura acida, che viene poi identificata a mezzo del punto di fusione e del suo comportamento, come acido ditiosalicilico.

*Azione della piridina sul ditiosolfindene.* — La piridina scioglie a freddo il ditiosolfindene, impartendo alla soluzione una colorazione

giallo arancione intensa, e a differenza della tiosaccarina da cui deriva, che forma con tale base il sale, riprecipita inalterata per aggiunta d'acqua.

Questa proprietà, come già dissi, venne applicata alla purificazione di tale sostanza, per liberarla dalle tracce di tiosaccarina, che sempre l'inquina.

Facendo ricadere la soluzione piridica anidra per due ore, non si nota modificazione del colore o sviluppo di acido solfidrico; per addizione d'acqua precipita la quantità di sostanza adoperata e inalterata.

*Azione degli acidi sul ditiosolfindene.* — L'acido cloridrico diluito o a freddo, non ha altra azione sul ditiosolfindene, fuorchè quello d'una scarsissima soluzione che impartisce al liquido una colorazione giallognola.

Se si sospende un grammo di tale sostanza in sessanta cmc. di una soluzione diluita di acido cloridrico (1-2) e lo si mette a ricadere per otto ore, si nota come nel primo caso una leggera soluzione del corpo sospeso, e un rapprendersi della parte indisciolta in gomma: filtrata a caldo si raccoglie sul filtro quasi per intero il peso della sostanza adoperata, e nel liquido per raffreddamento una molecola di cristallini rosso dorati costituiti da tracce sciolte della sostanza.

Uguale comportamento ha il ditiosolfindene con l'acido solforico diluito, e ciò operando tanto a caldo che a freddo.

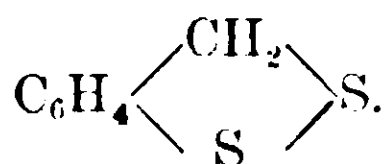
L'acido nitrico reagisce energicamente a freddo sul ditiosolfindene, dando una sostanza d'aspetto gommoso. gialla, comportamento che studierò unito all'azione di tale acido sulla tiosaccarina e sulla saccarina della quale si conosce un sol nitroderivato.

L'acido solforico concentrato e a freddo scioglie il ditiosolfindene con olorazione giallo-bruno intenso della soluzione, per aggiunta di acqua riprecipita inalterato il ditiosolfindene.

*Riduzione del ditiosolfindene.* — La riduzione del ditiosolfindene venne effettuata per mezzo dell'alcool e sodio. Cinque grammi di ditiosolfindene vennero disciolti in cento cm d'alcool, aggiunto di qualche gocciolina d'acqua, o il tutto portato a ricadere a bagno maria, aggiungendo all'ebollizione pezzettini di sodio (7 gr. per 5 di sostanza, peso che dà circa un rapporto di 10 atomi di sodio per molecola del corpo da ridurre).

La soluzione giallo-chiara fin dal principio diventa bruna verdastra, colore che va affievolendosi man mano che si avvicina l'esaurimento del sodio calcolato.

In una preparazione effettuata nelle quasi identiche condizioni, ottenni, per raffreddamento della soluzione, pochi decigrammi d'una sostanza giallo-bianca cristallina, cristallizzabile dall'alcool in pagliette madreperlacee dal punto di fusione 214, contenente zolfo, insolubile negli acidi e nei carbonati, sostanza che non fui più capace d'ottenere in due successive preparazioni, che mi riservo ripreparare cambiando i mezzi di riduzione, oppure variando le condizioni del presente non essendo improbabile che rappresenti la sostanza fondamentale di tutto questo nuovo gruppo cioè il ditiosolfindene:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\S\end{matrix}\right>S.$$

Il liquido limpido aggiunto d'acqua venne sottoposto a distillazione per eliminare l'alcool rimasto: il residuo del pallone venne estratto ripetutamente con etere, il quale asporta pochi centigrammi di sostanza inalterata.

Il liquido che subì ripetute estrazioni eteree viene allora acidificato precipita una sostanza bianco giallognola, di natura acida, che purificata era acido ditiosalicilico con tutti i suoi caratteri.

**Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, gennaio 1916.**

---

## Azione del bromo su alcuni idrazoni.

### Nota di R. CIUSA e L. VECCHIOTTI.

In una Nota precedente uno di noi si è occupato del contegno degli idrazoni delle aldeidi aromatiche di fronte agli acidi in ambienti anidro [1]. A freddo si ottengono i corrispondenti sali colorati dal giallo al rosso-arancio; a caldo la reazione è molto complicato, ed anche attualmente forma oggetto di ricerche.

(1) R. Ciusa, Gazz. Chim. XLI I. (1911). In questa Nota fu fatto osservare che scomponendo a freddo con carbonato sodio il cloridrato dell'α-benzol fenilidrazone (PF 156°) non vi ha traccia del β-idrazone (PF 136°) ciò che sta in accordo colla configurazione fnmaroide del β-idrazone. I metilfelidrazoni pare che si comportano differentemente: su ciò che verrà riferito

Come è stato fatto osservare nella Nota citata, l'alocromia degli idrazoni [1] ricorda quella delle tri-, e tetra–arilidrazine: per completare lo studio di quest'analogia abbiamo studiato l'azione del bromo sugli stessi fenilidrazoni.

Sebbene le esperienze non sieno complete tuttavia crediamo opportuno pubblicare ora i risultati ottenuti, perchè impegnati altrimenti causa le odierne circostanze.

Per azione del bromo sulla soluzione acetica degli idrazoni dell'aldeide benzoica, o–nitro–, m–nitro–, p nitro benzoica e piperonilica si ottengono i corrispondenti tribromoderivati sotto forma di sostanze ben cristallizzate assai poco solubili nei diversi solventi, ad eccezione del derivato tribromurato dell'idrazone dell'o-nitro benzaldeide che è discretamente solubile.

Dal metilfinilidrazone della benzaldeide si ottiene invece un monobromoderivato.

La posizione di due atomi di bromo si può stabilire colla massima facilità poichè per azione del bromo sui p-bromo-, e o, p-bibromofenilidrazoni si ottengono gli stessi tribromo derivati che si hanno dai fenilidrazoni non bromurati: due atomi di bromo vanno quindi nel gruppo fenilico idrazinico in posizione *orto* e *para.*

Il terzo atomo di bromo se è nel gruppo fenilicoidrazinico, non è in posizione simmetrica, perchè i 2, 4, 6-tribromofenilidrazoni delle aldeidi benzoica o–nitro–, m–nitro–, e p–nitrobenzoica che abbiamo preparati sono differenti dai corrisponpenti tribromoderivati dei fenilidrazoni corrispondenti, che si ottengono per azione del bromo sulla soluzione acetica.

Fu perciò tentata l'ossidazione in ambiente alcalino con permanganato: dal tribromo derivato del fenilidrazone della benzaldeide si

**ulteriormente. A proposito del β-idrazone della benzaldeide (PF 136°) la cui esistenza è stata messa in dubbio da G. Lochemann e F. Lucius, (Berichte 46 150) debbo far notare che anch'io ripetendo le esperienze di I. Thiele e Pichard dall'idrazone della benzaldeide (PF 156°) e da quello del piperonalio ho ottenuto il corrispondente acetil derivato invece dell'α isomero L'acetil derivato dal pipero-niliden idrazone forma aghetti incolori fondenti a 133° $CH_2O_2 . C_6H_3 . CH ; N . NH C_6H_5 CH_5$ Calc N 9.92 Trovato N 9.77.**

**R. Ciusa.**

**[1] I semicarbazoni si comportano analogamente. Vedi I. A. Russel Hendesson e J. Mossis Heiltron Journal of t. Chem. Soc. T. 1914, 2892; 1915, 1740.**

ottiene in questo modo un acido bromurato fondente a 250° come l'acido p-bromobenzoico. Nelle stesse condizioni del semplice idrazone della benzaldeide si ottiene ac. benzoico. Dal tribromo-derivato della m-nitro-, e p-nitrobenzaldeide si ottiene rispettivamente ac m-nitro-benzoico e p-nitrobenzoico.

Da questi risultati è lecito dedurre che con ogni probabilità il tribromoderivato dell'idrazone della benzaldeide abbia la costituzione data dalla formola I, mentre i tribromoderivati delle aldeidi m-nitro-, e p-nitro benzoica avranno la costituzione data rispettivamente dalla formula II e III.

$C_6H_5$ — NH . N : CH — $C_6H_5$ →

Br

→ Br$C_6H_3$—NH. N : CH—$C_6H_4$Br

I

$C_6H_5$ — NH . N : CH — $C_6H_4$ →
$NO_2$

Br Br

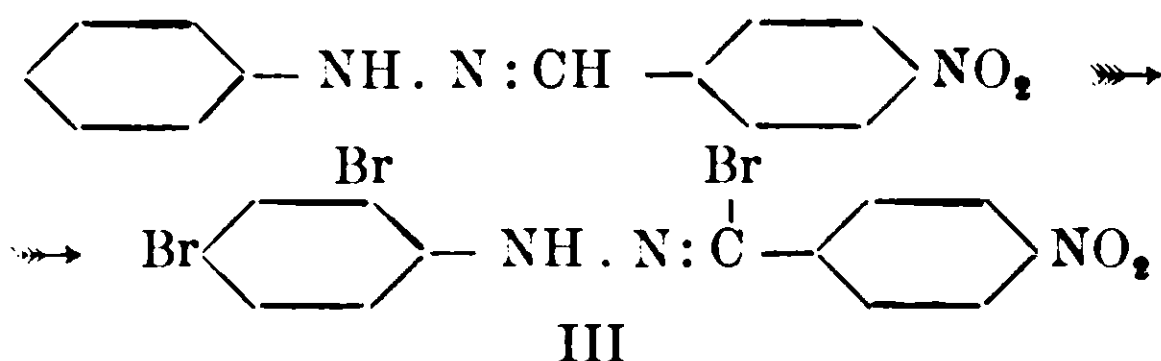
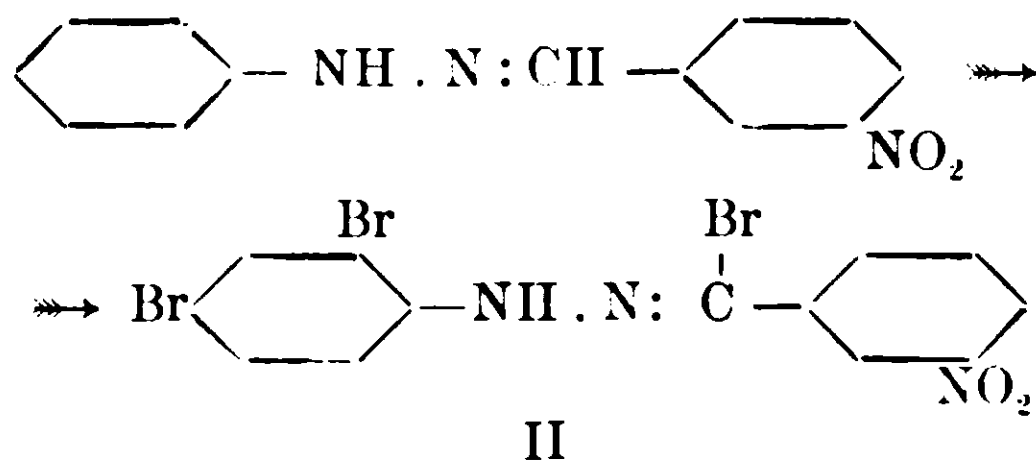
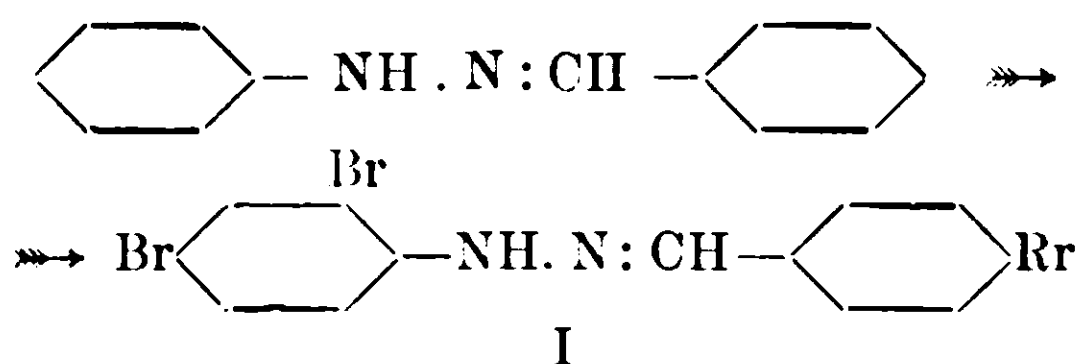
→ Br$C_6H_3$—NH . N: C — $C_6H_4$
$NO_2$

II

$C_6H_5$ — NH. N : CH — $C_6H_4$$NO_2$ →

Br Br

→ Br$C_6H_3$— NH . N: C — $C_6H_4$$NO_2$

III

sempre che per questi ultimi due tribromoderivati non si voglia ammettere, ciò che a noi per ora non pare probabile, che il bromo possa essere entrato nel gruppo fenilico idrazinico in posizione non rimmetrica. La formula I potrebbe essere confermata colla sintesi.

Che da composti della costituzione data dalle formule II e III si ottengano in ambiente alcalino a caldo rispettivamente acido m-nitro- e p. nitrobenzoico s'intende facilmente quando si consideri che il terzo atomo di bromo dovrebbe avere un contegno paragonabile a quello del trifenilbromometano e come tale saponificarsi colla massima facilità.

Per il tribromoderivato dall'idrazone dell'o-nitro benzaldeide, che esplode a 144°, e per quello del piperonalio le esperienze analoghe per determinarne la costituzione non furono eseguite.

Il derivato mono-bromurato del metilfenilidrazone della benzaldeide dà per idrolisi aldeide benzoica: l'atomo di bromo è entrato quindi nel gruppo fenilico idrazinico (in posizione para?). Le esperienze in proposito saranno riprese. Dobbiamo far notare intanto che recentemente Cari Bulow e P. Nober per azione del cloro su alcuni idrazoni veramente alquanto complicati, hanno ottenuto dei composti triclorurati in cui un'atomo di cloro è entrato nel gruppo azometinico e gli altri due in posizione *orto* e *para* nel gruppo fenilicoidrazinico [1].

## PARTE SPERIMENTALE

### Fenilidrazone della benzaldeide.

*Bromurazione.* Alla soluzione di gr. 5 di idrazone in 250 cem. di acido acetico glaciale si aggiunge goccia a goccia il bromo, agitando continuamente e raffreddando con acqua, fino a che non ne viene assortito. Sin dalle prime porzioni di bromo aggiunto si comincia a formarsi un precipitato, che alla fine della reazione occupa tutto il liquido. Questo precipitato lavato con acido acetico prima, e poi con molto alcool viene purificato cristallizzandolo dall'acido acetico glaciale o da molto alcool in cui è poco solubile anche a caldo.

$C_{13}H_9N_2Br_3$ Calcolato C; 36,02; H; 2,08; N; 6,46; Br; 55,43; M; 433
Trovato C; 35,67; II; 2,80; N; 6,93; Br; 55,69; M; 410-418-434

Aghi lunghi bianchi setacei poco solubili in alcool a freddo ed a caldo più solubili in acido acetico, discretamente solubili in benzolo ed in etere fondenti a 114-115°. Per idrolisi non dà aldeide benzoica.

*Bromurazione del p-bromofenilidrazone.* Il p-bromofenilidrazone della benzaldeide fu trattate come sopra.

Si ottengono aghi incolori setacei fondenti a 114°.

$C_{13}H_9N_2Br_3$ Calc. N: 6,46; Trov. N: 6,85.

*Bromurazione del 2-4-bibromo fenilidrazone.* La bibromofenilidrazina corrispondente fu ottenuta dalla bibromoanilina col metodo di Fischer. Il bibromofenilidrazone della benzaldeide (dal cloridrato

[1] Berichte — XLVI 2032.

della bibromoidrazina, aldeide e acetato sodico) si presenta sotto forma di aghi bianchi fondenti a 104°.

$Br_2C_6H_3NNH : CHC_6H_5$. Calc. N 7,90; Trov. 7,94.

Fu bromurato al solito sciogliendolo in acido acetico ed aggiungendo bromo goccia a goccia sino a rifiuto, raffreddando con acqua ed agitando. Il prodotto ottenuto lavato e cristallizzato da molto alcool fondeva a 114°.

*2, 4, 6 – tribromofenilidrazone della benzaldeide.* Si ottiene dalla tribromofenilidrazina [1] corrispondente e benzaldeide; si presenta dopo cristallizzata ripetutamente dall'alcool sotto forma di aghetti bianchi fondenti a 96°. Ricristallizzandola il punto di fusione non si innalza. Per idrolisi fornisce aldeide benzoica [2].

*Ossidazione.* Prima di studiare i prodotti d'ossidazione del tribromo derivato fondente a 114-115° abbiamo voluto vedere il contegno dell'idrazone dell'aldeide benzoica quando venga ossidato con permanganato in ambiente alcalino.

Gr. 9 di idrazone (1 mol.) furono sospesi in acqua leggermente alcalinizzata con potassa ed al miscuglio si aggiunsero gr. 14.5 di permanganato (tre atomi di ossigeno) sciolti nella quantità sufficiente di acqua. Agitando continuamente: il miscuglio della reazione si scalda prima a b. m. e poi finalmente si fa bollire e ricadere. Si possono isolare tre differenti prodotti della reazione. Un prodotto volatile riconosciuto per benzonitrite all'odore e perchè bollito a lungo con potassa dà ac. benzoico ed ammoniaca. Il liquido filtrato dal biossido di manganese concentrato sino a piccolo volume fu acidificato fortemente con acido cloridrico, col che si separa *acido benzoico* fondente a 121°. Il biossido di manganese rimasto sul filtro lavato ripetutamente con acqua fu sospeso in acqua e trattato con anidride solforosa. Rimane indisciolta una sostanza bruna che fu cristallizzata dal benzolo. Si ottiene così una sostanza gialla sotto forma di aghetti fondenti a 177°. La sostanza pura solidifica nella parte fredda del tubicino e fonde un'altra volta a 195°, Si tratta evidentemente del *di benzal di fenil idrotetrazone* che come ha trovato Minunni fonde a 180° e torna poi a fondere a 198° (trasformandosi in deidroidrazone).

(1) Ann. d. Chimie *248*, 96.

(2) Proparato per la prima volta dal collega M. Padoa nelle sue ricerche sulla fototropia. Comunicazione privata.

Il tribromo derivato fu trattato allo stesso modo con permanganato: si ottenne anche in questo caso un prodotto volatile di odore nitrilico che fu trascurato. Dal liquido alcalino dopo concentrato ed acidificato si ottiene un precipitato bianco che fu purificato dall'alcool, contiene bromo e fonde a 250°. L'acido p. bromobenzoico fonde a 251°. Assieme al biossido di manganese si ha una sostanza giallo-scura che però non ci riuscì a purificare.

**Fenilidrazone della p-nitrobenzaldeide.**

1) *Bromurazione.*

L'idrazone si scioglie nella più piccola quantità di acido acetico glaciale, in cui è assai poco solubile, e si bromura come fu descritto per gli altri idrazoni. Si ha una massa di cristalli gialli che furono ricristallizzati dall'ac. acetico glaciale

$C_{13}H_8O_2N_3Br_3$ Calc.: Br 50,21; Trovato: Br 50,38.

Questo tribromo derivato si presenta sotto forma di lunghi aghi setacei gialli fondenti a 214° e poco solubili nei diversi solventi organici anche a caldo.

2) *Bromurazione del p-bromofenilidrazone della p-nitrobenzaldeide.*

Si bromura come al solito. Il prodotto ottenuto fonde dopo cristallizzato dall'ac. acetico glaciale a 214°.

$C_{13}H_8O_2N_3Br_3$ Calc.: N 8,78; Trov.: N 8,75.

3) *Bromurazione dell'o,p-bibromofenilidrazone della p-nitrobenzaldeide* (1).

Si bromura come al solito. Il prodotto ottenuto fuse dopo cristallizzato dall'ac. acetico a 214°.

4) *2, 4, 6-Tribromofenilidrazone del p-nitrobenzaldeide.*

Preparato col solito metodo dalla tribromofenilidrazina e p-nitrobenzaldeide si presenta sotto forma di aghi gialli fondenti dopo cristallizzazione dell'ac. acetico glaciale o 202°.

$C_{13}H_8O_2N_3Br_3$ Calc.: N 8,78; Trovato N 8,92.

(1) G. Chim. it. XLIII 2° 639.

5) *Ossidazione.*

Gr. 11,4 di tribromofenilidrazone furono sorpesi in una soluzione di gr. 7,28 di permanganato potassico in 500 $ccm^3$ di acqua ed il miscuglio della reazione dopo alcalinizzato con potassa fatto bollire a ricadere per 12 ore. Si filtrò a caldo il precipitato rimasto nel filtro fu lavato abbondantemente con acqua calda, ed il liquido filtrato concentrato a piccolo volume, scolorato con anidride solforosa. Si separa così un precipitato giallastro: l'ac. p-nitrobenzoico. Fu purificato trasformandolo prima in sale di bario: il sale di bario dopo cristallizzazione fu sciolto in acqua e scomposto con acido solforico. Per filtrazione e concentrazione si ebbe una sostanza fondente a 238°, che non conteneva bromo. L'ac. p-nitrobenzoico fonde a 238° [1].

### Fenilidrazone della m-nitrobenzaldeide.

1) *Bromurazione.*

Si bromura come al solito. La soluzione acetica si rapprende in una massa di cristalli gialli che ricristallizzati dall'ac. acetico glaciale fondono a 175-176°.

$C_{13}H_8O_2N_3Br_3$ Calc.: N 8,78; Br 50,21

Trovato: N 8,96; Br 50,77.

Questo tribromofenilidrazone è quasi insolubile a freddo ed a caldo in acqua alcool ed etere: si scioglie a caldo in ac. acetico glaciale.

2) *Bromurazione del p-bromofenilidrazone.*

Si bromura come al solito. Il precipitato cristallizzato dall'acido acetico glaciale fornisce una sostanza in aghetti gialli fondenti **176°**.

$C_{13}H_8N_3O_2Br_3$ Calc.: N 8,78 ; Trovato: **N 8,70.**

3) *Bromurazione del $o_1$ p-bibromofenilidrazone* [2].

La sostanza che si ottiene dalla bromurazione fuse dopo cristallizzazione dall'ac. acetico a 177°.

**[1] Se il p-nitrobenzalfenilidrazone si bromura impiegando un eccesso di bromo, e lasciandolo agire per un tempo più lungo del solito, si ottiene una sostanza che cristallizzato dell'ac. acetico glaciale si presenta sotto forma di aghetti gialli-zolfo fondenti a 186°. Da una determinazione di azoto pare trattarsi di un tetra bromo derivato:**

**$C_{13}H_7O_2N_3Br_4$: Calc.: N. 7,54; Trov.: 8,02.**

[2] Gazz. chim. ital., XLIII, *b*, 639.

4) *2,4,6-Tribromofenilidrazone della m-nitrobenzaldeide.*

Si ottiene al solito modo da 2,4,6-tribromofenilidrazina e m-nitrobenzaldeide: fonde a 172-173° e si presenta sotto forma di aghi gialli poco solubili nei diversi solventi. Cristallizza dall'ac. acetico.

5) *Ossidazione.*

L'ossidazione fu fatta come per il p-derivato. Si ottiene un acido fondente a 142° e non contenente bromo. L'ac. m-nitrobenzoico fonde a 140-141°.

### Fenilidrazone dell'o-nitrobenzaldeide.

*Bromurazione.*

Si bromura come al solito. Dopo l'aggiunta di bromo non si ha alcun precipitato: per concentrazione della soluzione acetica nel vuoto su calce precipita il tribromoderivato che si purifica cristallizzandolo dall'alcool.

$C_{13}H_8O_2N_3Br_3$ Calc.: N 8,78; Trovato N 9,00.

Questo tribromoderivato esplode a 144° e si presenta sotto forma di aghetti gialli, che, a differenza dei corrispondenti tribromo derivati descritti più sopra, sono molto più solubili nei diversi solventi.

Per bromurazione del p-bromofenilidrazone e dell'o,p-bibromo fenilidrazone si ottiene sempre lo stesso composto esplodente a 144°.

Il *2,4,6-tribromofenilidrazone* ottenuto dalla 2 4,6-tribromofenilidrazina ed aldeide o-nitrobenzoica fonde a 173° e si presenta sotto forma di aghi gialli poco solubili nei diversi solventi: cristallizza dall'ac. acetico glaciale.

$C_{13}H_8O_2N_3Br_3$ Calc.: N 8,78: Trovato: N 9,02.

### Fenilidrazone del piperonalio.

Bromurando come al solito il miscuglio della reazione dopo l'aggiunta del bromo si rapprende in una massa di cristalli.

Il precipitato filtrato e lavato con alcool fu cristallizzato dall'acido acetico glaciale.

$C_{14}H_9O_2N_2Br_3$ Calc.: N 5,87; Br 51,35.

Trovato: N 5,71; Br 51,12.

Questo tribromoderivato forma aghi lunghi bianchi fondenti a 179-180°, pochissimo solubili in alcool a freddo ed a caldo, discretamente solubili in etere, quasi insolubili a freddo in acido acetico glaciale a freddo.

Non dà piperonalio per idrolisi.

*Metilfenilidrazone dell'aldeide benzoica.*

Si bromura come al solito: il prodotto della reazione è solubile in acido acetico e non precipita. Per aggiunta di molta acqua e per ripetuta cristallizzazione dall'alcool del precipitato così ottenuto, si ottiene una magnifica sostanza bianca in laminette incolori fondenti a 104°.

All'analisi dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da un monobromoderivato.

$C_{14}H_{13}N_2Br$ Calc.: C 58,09; H 4,49; N 9,68; Br 27,68.

Trovato: C 58,29; H 5,00; N 10,02; Br 27,81.

Bollito con ac. solforico diluito si idrolizza immediatamente e fornisce aldeide benzoica.

---

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

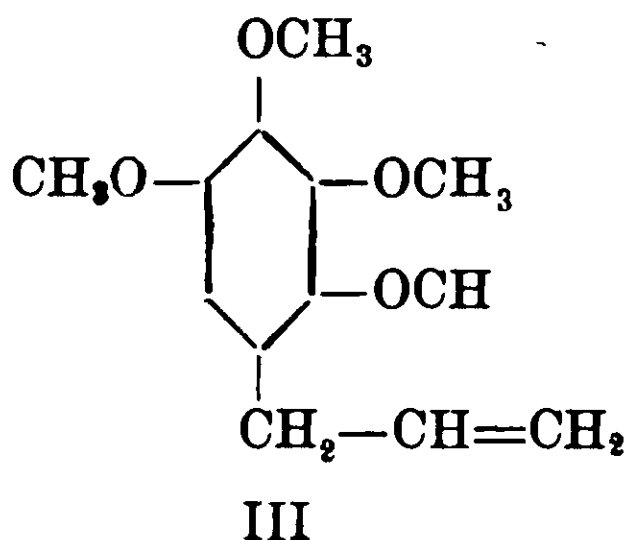
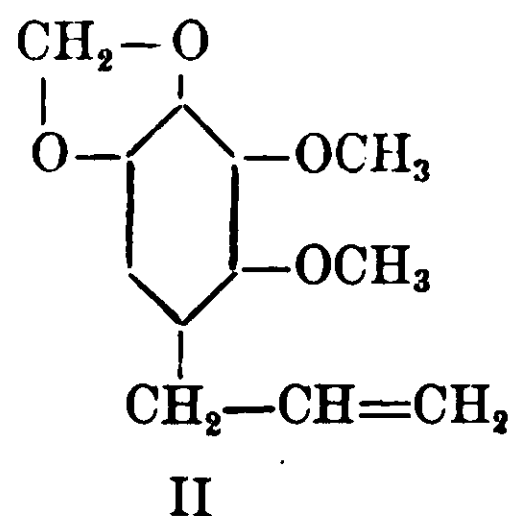
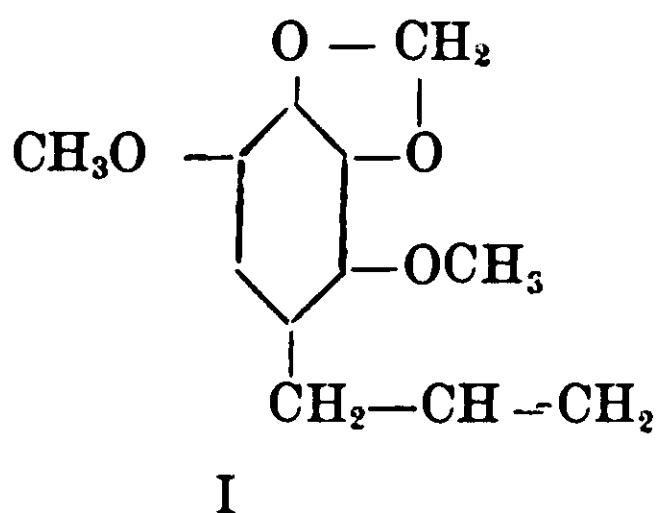
# Derivati del 1-2-3-4-tetraossi benzolo

## Nota di G. BARGELLINI.

Gli unici composti ricavati del regno vegetale che sono stati riconosciuti sicuramente come derivati del 1-2-3-4-tetraossi-benzolo sono gli apioli, derivati allilici di eteri del tetraossi-benzolo vie. Di questi apioli il più noto è quello dell'essenza di prezzemolo, la cui costituzione (formula I) fu stabilita da Ciamician e Silber (1). È conosciuto ancora un isomero della formula II, ricavato dall'essenza di aneto (Dillöl) che fu studiato anch'esso da Ciamician e Silber (2). Infine è da rammentarsi un terzo apiolo (l'allil-tetrametossibenzolo della formula III) che Thoms (3) estrasse da un'essenza di prezzemolo francese, ma che probabilmente (4) è contenuto anche in altre essenze di prezzemolo, mescolato coll'apiolo I.

$O — CH_2$
$CH_3O$ — (ring) —O
—$OCH_3$
$CH_2—CH=CH_2$
I

$CH_2—O$
O— (ring) —$OCH_3$
—$OCH_3$
$CH_2—CH=CH_2$
II

$OCH_3$
$CH_3O$— (ring) —$OCH_3$
—OCH
$CH_2—CH=CH_2$
III

Nelle piante si ritrovano inoltre altri composti nei quali si suppone la presenza di quattro ossidrili fenici uniti allo stesso anello

(1) Ciamician e Silber, Gazz. Chim. Ital., *18*, 57 (1888) e seguenti.
(2) Ciamician e Silber, Gazz. Chim. Ital., *26* (2) 293 (1896).
(3) Thoms, B., *41*, 2758 (1908).
(4) Bignami e Testoni, Gazz. Chim. Ital., *30* (1) 245 (1900).

benzenico, ma non si sa in quale posizione. Fra questi una cumarina, la frassetina (1) e alcuni flavoni, la gossipetina, la quercetagetina e altri, dei quali non si conosce niente di preciso.

Si conoscono, è vero, numerosi composti derivati dall'apionolo (così Ciamician e Silber denominarono il tetraossi-benzolo vic. prima ancora che fosse preparato) ma la maggior parte sono stati ottenuti come prodotti di trasformazione degli apioli: pochissimi sono stati preparati sinteticamente.

La storia della sintesi dei derivati dell'apionolo si può riassumere in poche parole: partendo dal pirogallolo o dai suoi derivati, trattandoli con acido nitrico, riducendo poi il gruppo — $NO_2$ a gruppo — $NH_2$. e passando per il diazo-composto, si è introdotto nella molecola un nuovo ossidrile fenico.

Così Einhorn, Cobliner e Pfeiffer (2) partendo dal 4-nitro-pirogallolo ebbero per sintesi il tetraossi-benzolo vic., l'apionolo, che non si era mai potuto ottenere per demolizione della molecola degli apioli.

Hamburg (3) potè ottenere l'acido 2-ossi-3-4-5-trimetossi-benzoico partendo dall'etere metilico dell'acido trimetil-gallico e passando per il nitro-, l'amido-, e il diazo-composto.

Recentemente Bogert e Plaut (4) percorrendo una via analoga, dall'etere metilico dell'acido siringico sono giunti all'acido 2-4-diossi-3-5-dimetossi-benzoico. Da questo, per eliminazione di $CO_2$ e successiva metilazione con solfato dimetilico, hanno ottenuto un prodotto fusibile a 89°, come il tetrametossi benzolo vic. che era stato ricavato dagli apioli.

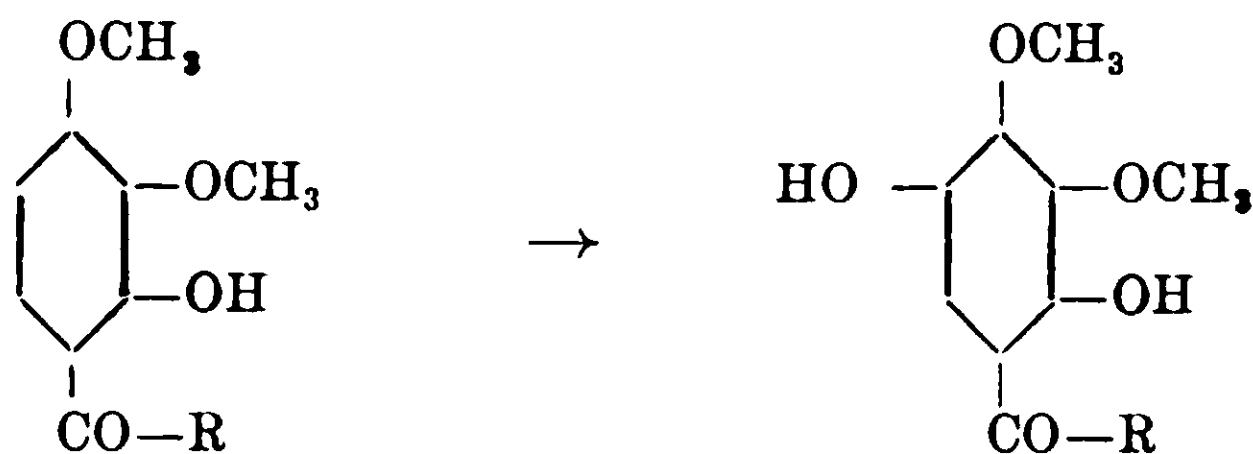
Per una via diversa, io ho preparato alcuni dei derivati più semplici dell'apionolo, derivati che ho intenzione di utilizzare in seguito per fare la sintesi dei più complessi.

Mettendo a profitto la nota maniera d'agire dei persolfati sui fenoli in soluzione alcalina, che già mi aveva dato buoni risultati per trasformare derivati della resorcina in derivati dell'ossiidrochinone (5)

(1) Körner e Biginelli, Gazz. Chim. Ital., *21* (2) 452 (1891).
(2) Einhorn, Cobliner e Pfeiffer, B., *37*, 104 (1904).
(3) Hamburg, M., *19*, 606 (1898).
(4) Bogert e Plaut, Am. Soc., *37*, 2723 (1915).
(5) Bargellini e Aureli, Gazz. Chim. Ital., *41* (2) 590 (1911). Bargellini Gazz. Chim. Ital., *43* (1) 170 (1913).

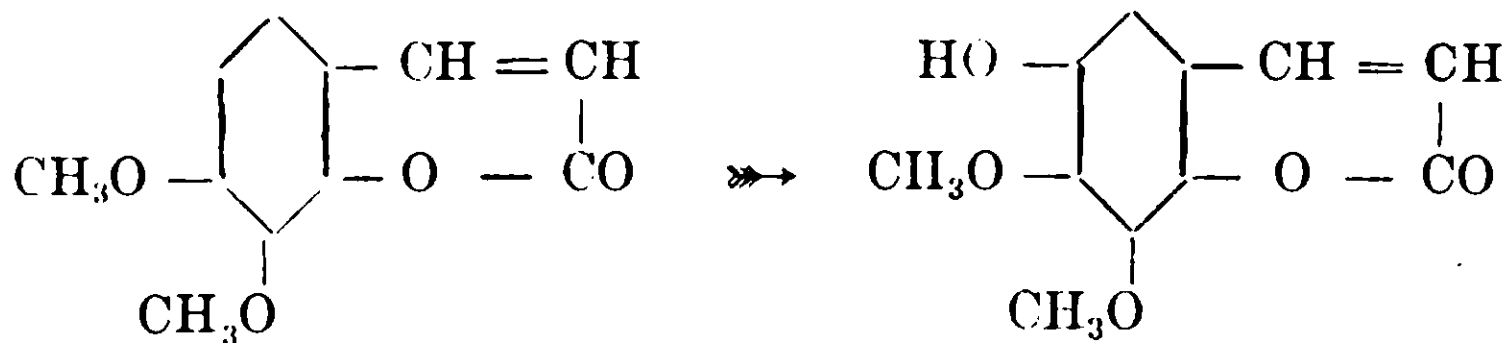
e poi per introdurre un nuovo ossidrile fenico nella molecola delle cumarine [1], ho potuto ora preparare diversi derivati del 1-2-3-4-tetraossi-benzolo, introducendo *direttamente* un nuovo ossidrile fenico nella molecola di alcuni derivati del pirogallolo, con un ossidrile fenico libero.

Ossidando con persolfato di potassio due chetoni derivati del pirogallolo, il 2-ossi-3-4-dimetossi-acetofenone e il 2-ossi-3-4-dimetossi-benzofenone, ho ottenuto due nuovi composti che contengono nella molecola un atomo di ossigeno di più. I nuovi composti devono essere derivati del tetraossi-benzolo vic., formatisi secondo lo schema:

```
 OCH3                          OCH3
  |                              |
 / \—OCH3                 HO —/ \—OCH3
|   |             →           |   |
 \ /—OH                        \ /—OH
  |                              |
 CO—R                           CO—R
```

per analogia con quello che avviene in tutti i casi conosciuti nei quali vale la regola che *quando un persolfato reagisce in soluzione alcalina sopra un fenolo, entra un nuovo ossidrile fenico in posizione para a quello già presente nella molecola (quando questa posizione para è libera).* Nel caso in esame, il nuovo ossidrile fenico deve essere entrato nella molecola in posizione para a quello già presente in posizione 2, cioè in posizione 5.

Un'altra esperienza ho eseguita partendomi dall'etere dimetilico della dafnetina (una cumarina derivata del pirogallolo) e ossidandolo in soluzione alcalina col persolfato di potassio, come i precedenti composti. Anche in questo caso entra un nuovo ossidrile fenico nella molecola: per la regola sopra rammentata e per analogia con le altre simili reazioni eseguite ossidando le cumarine con persolfato, si dovrà ammettere che anche la nuova cumarina ottenuta sia un derivato del tetraossi-benzolo vic. formatosi secondo lo schema seguente:

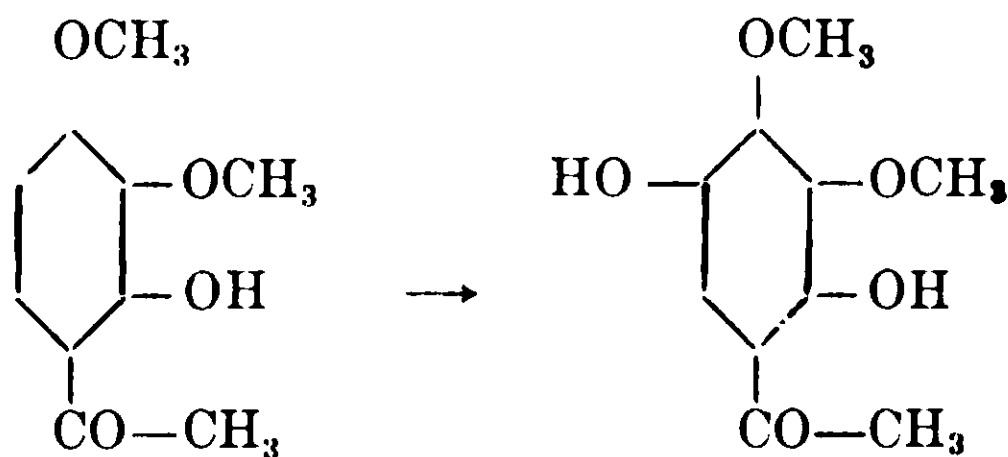
[1] Bargellini e Monti, Gazz. Chim. Ital., *45* (1) 90 (1915).

$$CH_3O-, CH_3O- \text{[anello]} -CH=CH-, -O-CO \;\longrightarrow\; HO-, CH_3O-, CH_3O- \text{[anello]} -CH=CH-, -O-CO$$

La nuova cumarina sarebbe da considerarsi come un etere metilico della frassetina o di un isomero di essa.

Le esperienze descritte in questa Nota furono eseguite nel passato anno scolastico e riferite in una dissertazione di laurea presentata alla R. Università di Roma nel maggio 1915. Non ebbi tempo finora di riunirle per la pubblicazione, nè tanto meno di completarle. Appena ho potuto, ho voluto però render noti i risultati finora ottenuti, coi quali posso indicare un nuovo metodo generale di preparazione di derivati del tetraossi-benzolo vic.: la dimostrazione sperimentale della costituzione delle sostanze descritte in questa Nota, costituzione che qui è data solo per analogia con altre reazioni ben conosciute, come pure uno studio più preciso delle proprietà delle sostanze ottenute e dei loro derivati, sarà fatto in seguito.

## PARTE SPERIMENTALE.

### I. – **Trasformazione del 2-ossi-3-4-dimetossi-acetofenone in 2-5-diossi-3-4-dimetossi-acetofenone.**

$$OCH_3, -OCH_3, -OH, CO-CH_3 \text{ [anello]} \longrightarrow OCH_3, HO-, -OCH_3, -OH, CO-CH_3 \text{ [anello]}$$

*2-ossi-3-4-dimetossi-acetofenone.* — Fu preparato facendo agire il cloruro di alluminio sublimato sopra una miscela di cloruro di acetile e di etere trimetilico del pirogallolo disciolti nel solfuro di carbonio, come era stato indicato da Perkin e Weizmann [1].

È una sostanza bianca cristallina che fonde a 83°.

[1] Perkin e Weizmann Soc., *89*, 1654 (1906).

*2-5-diossi-3-4-dimetossi-acetofenone.* — Gr. 8 dell'etere dimetilico del triossi-acetofenone sopra descritto, vengono disciolti in una soluzione acquosa di idrato potassico (gr. 16 di KOH in 150 cc. di acqua). A questa soluzione si aggiunge circa un grammo di solfato ferroso sciolto in 10 cc. di acqua e poi, poco per volta, gr. 25 di persolfato di potassio sciolto in circa mezzo litro di acqua.

Il liquido che diventa di colore rosso bruno si mantiene a temperatura ordinaria per 3-4 giorni agitando continuamente; poi si acidifica con acido solforico diluito a freddo e si estrae con etere il prodotto che non aveva preso parte alla reazione, mescolato con prodotti secondari della reazione stessa.

Allora il liquido acido si riscalda all'ebollizione per circa mezz'ora allo scopo di saponificare il composto solfonico che, secondo le idee generalmente accettate, è il prodotto intermedio della reazione. Dopo raffreddamento, il liquido si estrae molte volte con etere il quale scioglie il nuovo fenolo che è il prodotto della reazione. Dopo aver fatto distillare l'etere, si ha un residuo cristallino che si purifica facendolo cristallizzare dall'acqua bollente.

Si hanno aghetti gialli fusibili a 119-121°.

Anche facendo bollire la soluzione acquosa con carbone animale la sostanza rimane di colore giallo. La rendita oscilla intorno al 10 %. La sostanza purificata e seccata a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

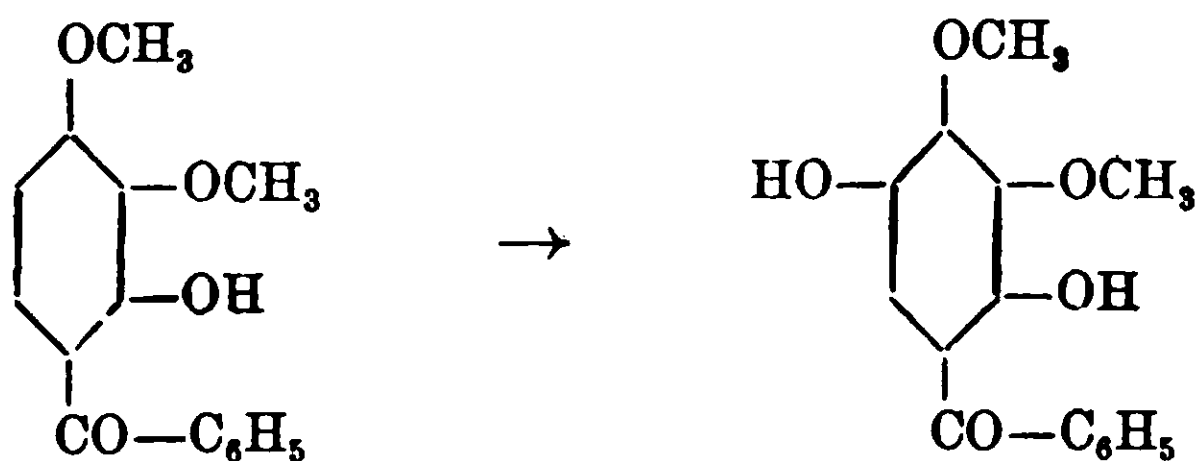
Sostanza gr. 0,1852; $CO_2$ gr. 0,3847; $H_2O$ gr. 0,0957.

Donde %: Trovato C 56,65; H 5,74.

$C_{10}H_{12}O_5$ Calcolato C 56,60; H 5,60.

La sostanza si discioglie facilmente nell'alcool, nel cloroformio e nel benzolo. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

**II. — Trasformazione del 2-ossi-3-4-dimetossi-benzofenone in 2-5-diossi-3-4-dimetossi-benzofenone.**

$OCH_3$ (1), $OCH_3$ (2), OH (3), $CO—C_6H_5$ (4) → $OCH_3$, HO—, $OCH_3$, OH, $CO—C_6H_5$

*2-ossi-3-4-dimetossi-benzofenone.* Seguendo il metodo indicato da Bertolotti [1] fu preparato questo etere dimetilico del 2-3-4-triossi-

[1] Bertolotti, Gazz, Chim. Ital. *26*, (2) 437 (1896).

benzofenone, riscaldando per un'ora a 100° una mescolanza di etere trimetilico del pirogallolo con cloruro di benzoile in presenza di cloruro di zinco fuso.

E' un sostanza cristallina bianca o leggermente giallognola fusibile a 130-131°.

*2-5-diossi-3-4-dimetossi-benzofenone.* L'azione del persolfato di potassio su questa sostanza fu eseguita in maniera analoga a quella prima descritta per il 2–ossi-3-4-dimetossi-acetofenone. Devo solo notare che trovai più conveniente far durare meno la reazione e interrompere dopo 3-4 ore l'azione del persolfato di potassio in soluzione alcalina: altrimenti si forma una quantità troppo grande di prodotti secondari rossi resinosi. Anche in questo caso si ha una rendita di circa il 10 %.

Il prodotto della reazione si purifica facendolo cristallizzare dall'acqua bollente: si deposita per raffreddamento in piccoli cristalli prismatici di color giallo ocra, fusibili a 140-142°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

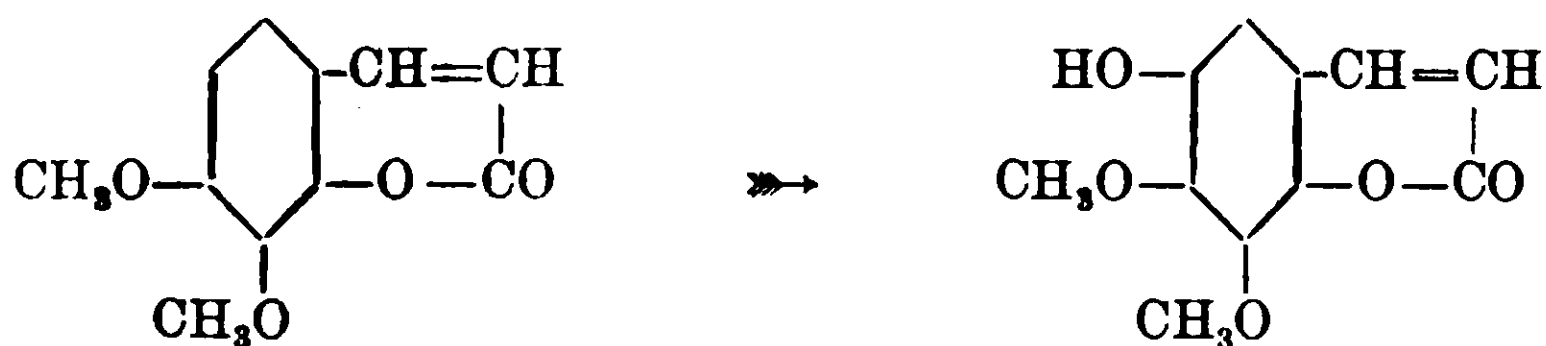
Sostanza gr. 0,2240; $CO_2$ gr. 0.5380; $H_2O$ gr. 0,1048

Donde % Trovato C 65,50 H 5,19

$C_{15}H_{14}O_5$ Calcolato C 65,69 H 5,11

Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acido acetico Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

**III. — Trasformazione della 3-4-dimetossi-cumarina in 5-ossi-3-4-dimetossi cumarina.**

-CH=CH, $CH_3O$—, —O—CO, $CH_3O$ → HO—, -CH=CH, $CH_3O$—, —O—CO, $CH_3O$

*3-4-dimetossi-cumarina.* Questa sostanza, che non è altro che l'etere dimetilico della dafnetina, non era conosciuta: la preparai sciogliendo la dafnetina in una soluzione di idrato potassico molto diluita e aggiungendo poco a poco un eccesso di solfato dimetilico.

[1] Bertolotti, Gazz. Chim. Ital. 27. (2) 18 (1897).

Così avviene la metilazione dei due ossidrili fenici della dafnetina, ma, come prodotti secondari della reazione, si formano anche altre sostanze, solubili negli idrati alcalini, probabilmente un etere monometilico della dafnetina e l'etere trimetilico dell'acido 2-3-4-triossicinnamico.

L'etere dimetilico della dafnetina insolubile nelle soluzioni diluite degli idrati alcalini a freddo, si può avere puro facendolo cristallizzare dall'acqua bollente. Si ottiene così in bellissimi aghetti bianchi fusibili a 119-121°. La sostanza, seccata a 110° nel vuoto fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,3888; $CO_2$ gr. 0,9102; $H_2O$ gr. 0,1696

Donde °/₀ Trovato C 63,85 H 4,86

$C_{11}H_{10}O_4$ Calcolato C 64,07 H 4,85

*5-ossi-3-4-dimetossi-cumarina.* L'ossidazione con persolfato di potassio dell'etere dimetilico della dafnetina sciolto a caldo in una soluzione di idrato potassico, fu eseguita nella maniera descritta per i precedenti composti.

La rendita anche in questo caso è di circa il 10 °/₀.

Il prodotto greggio della reazione cristallizza dall'acqua bollente in aghetti gialli fusibili a 184°.

La sostanza seccata a 100° fu analizzata:

Sostanza gr. 0, 1994; $CO_2$ gr. 0,4324; $H_2O$ gr. 0,0835

Donde °/₀ Trovato C 59,14 H 4,65

$C_{11}H_{10}O_5$ Calcolato C 59,45 H 4,50

Ho cercato, con anidride acetica, di preparare un acetil-derivato di questa sostanza per mettere in evidenza il nuovo ossidrile fenico introdotto nella molecola, ma ho ottenuto una sostanza resinosa che per ora non ho potuto purificare e analizzare.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

# Studi intorno a gli indoni
## II. Sintesi dell'α-metil-β-fenil-indone

Nota di R. DE FAZI.

(Giunta il 7 febbraio 1916).

Per azione dell'acido solforico conc., a freddo, sull' etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico, ho ottenuto l'α-etil-β-fenil-indone (1).

Nelle stesse condizioni, l'acido solforico ha reagito in modo simile sull'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico, dando luogo alla formazione dell'α-metil-β-fenil-indone.

Questo è identico a quello che Rupe, Steiger e Fiedler (2) hanno ottenuto per azione del cloruro di tionile sull'acido α-metil-β-fenil-cinnamico, e che chiamano β-metil-γ-fenil-indone.

Ho preparato l'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico, secondo le indicazioni di Rupe, Steiger e Fiedler. Questo etere, come ho già accennato nella mia Nota I, dà con $H_2SO_4$ conc., a freddo, una bella colorazione verde-smeraldo.

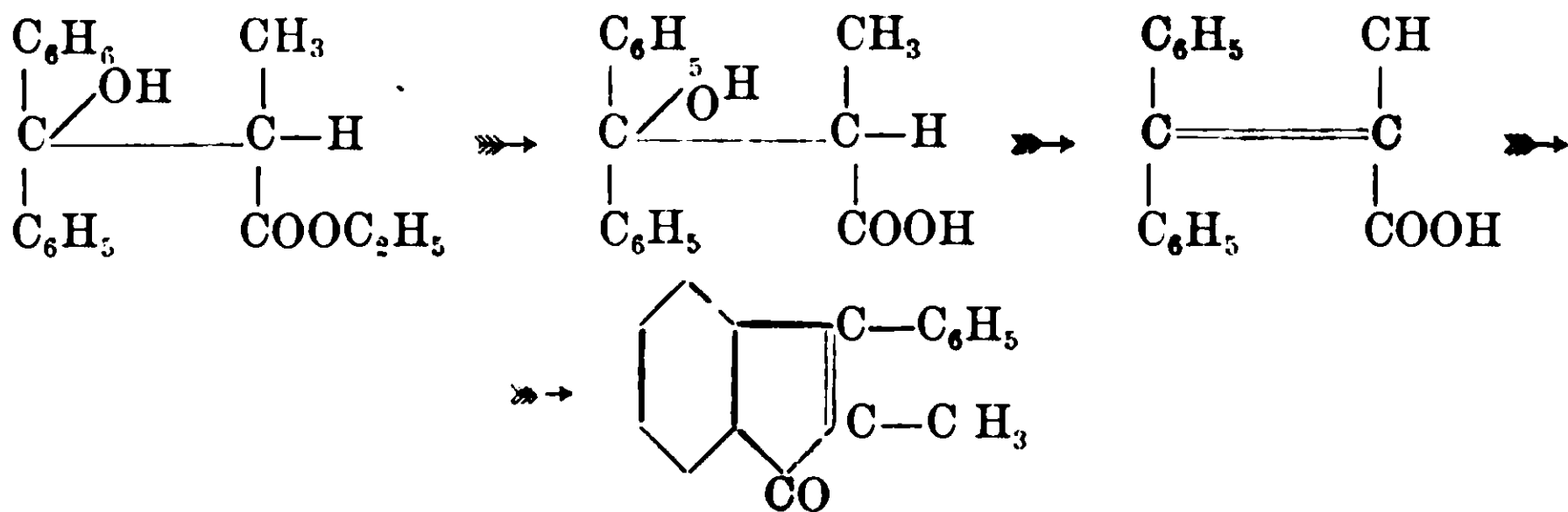
Per aggiunta di ghiaccio la colorazione verde scompare e la soluzione diviene di colore giallo intenso, mentre si deposita l'indone in fiocchi di colore arancio.

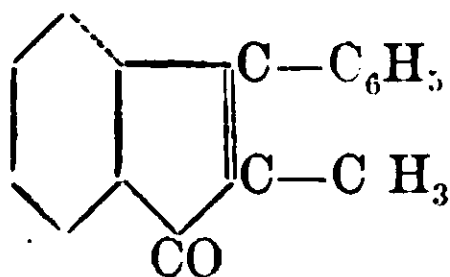
Come per l'α-etil-β-fenil-indone, così per l'α-metil-β-fenil-indone, è facile spiegare l'andamento della reazione.

L'acido solforico conc., ha prima saponificato l'etere dando l'acido α-metil-β-difenil-lattico, poi eliminato una molecola d'acqua dando luogo alla formazione dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico: quindi una seconda molecola d'acqua tra il carbossile e l'anello benzenico formando l'α-metil-β-fenil-indone.

La reazione sarebbe andata dunque secondo lo schema seguente:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & CH_3 \\ | & /OH & | \\ C & \text{———} & C-H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & CH_3 \\ | & /OH & | \\ C & \text{———} & C-H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & CH \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C-C_6H_5 \\ \| \\ C-CH_3 \\ CO \end{array} \right.$$

(1) Rend. Acc. Lincei. *24* (2), 150 (1915).
(2) Rupe, Steiger e Fiedler, Ber. *47* (1), 66 (1914).

Di questo indone ho ottenuto l'ossima, il semicarbazone, il semiossamazone e il fenil-idrazone.

*α-Metil-β-fenil-indone.*

$$C_6H_4 \begin{cases} C-C_6H_5 \\ \| \\ C-CH_3 \\ CO \end{cases}$$

L'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico è stato preparato secondo le indicazioni di Rupe, Steiger e Fiedler (loc. cit.).

Si disciolgono 20 gr. di benzofenone in 60 cc. di benzolo, (disseccato su sodio) e si aggiungono 24 gr. di etere etilico dell' acido α-bromo-propionico e 7 gr. di zinco in granuli.

La reazione si fa in un pallone da 500 cc. a b. m, con refrigerante chiuso da un tubo a $CaCl_2$.

Si fa bollire per circa 2 ore. Poi si raffredda, e si decompone con $H_2SO_4$ diluito. Si separa quindi la soluzione benzenica e si lava con acqua; si filtra e si distilla il benzolo. Per raffreddamento, tutta la sostanza oleosa rimasta, cristallizza in ciuffi di aghi.

Ricristallizzata da una mescolanza di alcool etilico ed acqua (3: 1) si ottengono fini aghi bianchi, che fondono a 101-102°, e che sono l'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico.

Da una preparazione si ottengono circa 20 gr. di questo etere.

A gr. 2 di etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico si aggiungono 10 cc. di $H_2SO_4$ conc. La soluzione diviene immediatamente di un bel colore verde-smeraldo.

Però, se si fa questa operazione con attenzione, si nota come la colorazione verde, pur essendo immediata è preceduta da una fugace colorazione gialla, poi arancio e rossa.

Si lascia reagire a temperatura ordinaria per 1 giorno.

Si aggiungono quindi dei piccoli pezzi di ghiaccio, mantenendo però a bassa temperatura (miscuglio di ghiaccio e sale) il recipiente in cui si fa questa operazione.

L'aggiunta dei piccoli pezzi di ghiaccio deve essere fatta lentamente. Dal colore verde, la soluzione passa al rosso, all' arancio al colore giallo intenso. Si sente un odore speciale, simile a quello notato per l'α-etil-β-fenil-indone.

Si aggiungono poi pochi cc. di acqua, sempre però a freddo. Si depositano allora dei fiocchi di colore arancio, che si raccolgono su filtro. Si disciolgono in alcool etilico bollente, nel quale sono molto solubili.

Per raffreddamento della soluzione si formano alla superficie lunghe lamelle, di colore giallo-arancio intenso, che si riuniscono per formare dei reticolati, i quali si depositano, volta per volta, al fondo del recipiente.

Avendo avuto occasione di cristallizzare più volte questo indone, sempre dall'alcool, ho ottenuto, non soltanto delle lamelle, ma anche dei cristalli di forma romboedrica.

Questo indone fonde a 86-87°.

Si dissecca e si analizza:

sostanza gr. 0,2054 $CO_2$ gr. 0,6564 $H_2O$ g. 0,1026.

Donde °/₀:

| | Trovato | Calcolato per $C_{18}H_{12}O$ |
|---|---|---|
| C | 87,15 | 87,24 |
| H | 5,58 | 5,49 |

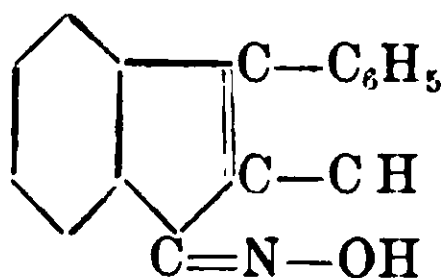
Come l'α-etil-β-fenil-indone anche questo indone, con $H_2SO_4$ conc. a freddo, si colora in un bel verde smeraldo; a caldo, in rosso. La reazione è così sensibile che basta un cristallino perchè 100 cc. di $H_2SO_4$ conc. si colorino in verde smeraldo.

Con $HNO_3$ conc.. a freddo, si colora in rosso.

E' una sostanza molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo, cloroformio, etere etilico ed etere acetico; meno in etere di petrolio.

Da una preparazione si ottiene circa 1 gr. di indone.

*Ossima dell'α-metil-β-fenil-indone.*

C—$C_6H_5$
C—CH
C=N—OH

Si discioglie 1 gr. di α-metil-β-fenil-indone in 30 cc. di alcool etilico, e si aggiungono poi gr. 0,5 di cloridrato di idrossilammina disciolti in 5 cc. di acqua. Si fa bollire per 3 ore, e si filtra. Per raf-

freddamento della soluzione si depositano cristalli di colore giallo, che fondono, cosi impuri, a 195-197°.

Questa ossima, disciolta in molto alcool etilico, cristallizza, dopo aver lasciato la soluzione a svaporare a temperatura ordinaria per un giorno, in prismi di colore giallo-verde, e molto lucenti, che fondono a 199-200°.

Con $H_2SO_4$ conc., a freddo. si colorano in un bel rosso sangue. Con $HNO_3$ conc., a freddo, si colorano in rosso rubino.

La sostanza disseccata a 100° si analizza:

sostanza gr. 0,2118 $CO_2$ gr. 0,6332 $H_2O$ gr. 0,1082.

» gr. 0,2516 N. cc. 13,2 a 764 mm. e 22°.

Donde %:

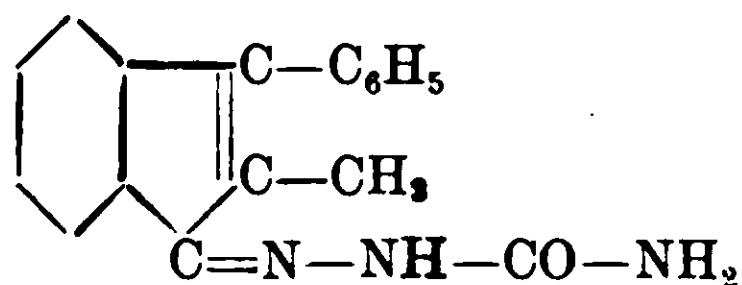
| | Trovato | Calcolato per $C_{16}H_{13}ON$ |
|---|---|---|
| C | 81,53 | 81,70 |
| H | 5,72 | 5,50 |
| N | 6.10 | 6,00 |

Questa ossima è insolubile in acqua; solubile in alcool etilico e metilico, cloroformio e benzolo; meno in etere di petrolio.

*Semicarbazone dell'α-metil-β-fenil-indone.*

$C—C_6H_5$

$C—CH_3$

$C=N—NH—CO—NH_2$

Si discioglie 1 gr. di α-metil-β-fenil-indone in 20 cc, di alcool etilico e si aggiunge poi 1 gr. di cloridrato di semicarbazide. Si fa bollire per un'ora e si filtra. Per raffreddamento della soluzione si depositano foglioline dentellate di colore arancio intenso, splendenti, che fondono a 216-218°. Ricristallizzate dall'alcool etilico si ottengono foglie dentellate, lucenti, e di colore rosso-arancio, che fondono a 219-220°.

Questo semicarbazone con $H_2SO_4$ conc., a freddo, dà una intensa colorazione bleu. Con $HNO_3$ conc. dà una colorazione rosso ciliegia.

La sostanza disseccata a 100° si analizza:

sostanza gr. 0,1618 $CO_2$ gr. 0,4356 $H_2O$ gr. 0,0825,

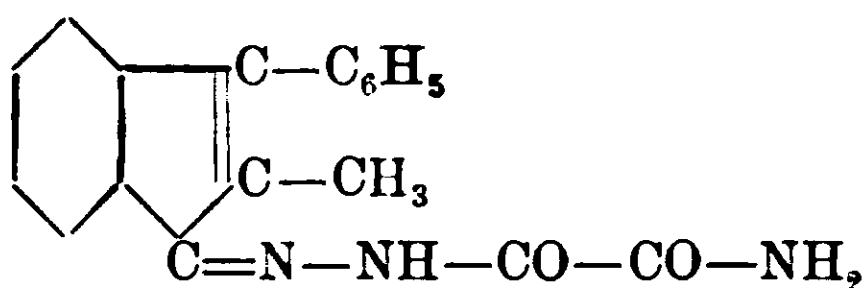
» gr. 0,1922 N. cc. 25,2 a 758 mm. e 18°.

Donde °/₀:

| | Trovato | Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O$ |
|---|---|---|
| C | 73,42 | 73,59 |
| H | 5,73 | 5,45 |
| N | 15,34 | 15,19 |

Questo semicarbazone è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo, cloroformio, etere etilico ed etere acetico; meno in etere di petrolio.

*Semiossamazone dell'α-metil-β-fenil-indone.*

$C_6H_4$ ⟨ C—$C_6H_5$ ‖ C—$CH_3$ ⟩ C=N—NH—CO—CO—$NH_2$

Si discioglie 1 gr. di α-metil-β-fenil-indone in 50 cc. di alcool etilico e si aggiungono poi gr. 0,40 di semi-ossamazide.

Dopo aver fatto bollire a b. m. per 1 ora, si filtra. Per raffreddamento della soluzione si depositano aghi di colore giallo intenso.

Si cristallizzano dall'alcool etilico. Si hanno così ciuffi di aghi fini e lucenti di un bel colore giallo intenso che fondono a 203-205°

Questa sostanza, con $H_2SO_4$ conc.. a freddo, si colora in bleu. Con $HNO_3$ conc., in rosso ciliegia.

Il semiossamazone disseccato a 100° si analizza:

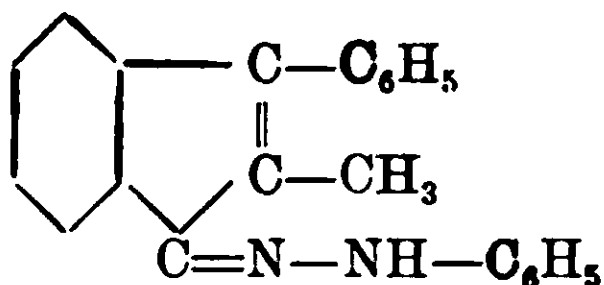
sostanza gr. 0,1032 N cc. 12,8 a 23° e 761 mm.

Donde °/₀:

| | Trovato | Calcolato per $C_{18}H_{15}N_3O_2$ |
|---|---|---|
| N | 14,32 | 13,80 |

E' una sostanza molto solubile in alcool etilico e metilico; solubile in etere, cloroformio, benzolo, ed etere acetico: meno in etere di petrolio.

*Fenil-idrazone dell'α-metil-β-fenil-indone*

$C_6H_4$ ⟨ C—$C_6H_5$ ‖ C—$CH_3$ ⟩ C=N—NH—$C_6H_5$

Si disciolgono 2 gr. di α-metil-β-fenil-indone in 50 cc. di alcool etilico, e si aggiungono poi 2 gr. di cloridrato di fenil-idrazina. Si

fa bollire a b. m. per 2 ore. Si distilla un po' di alcool e si filtra la soluzione. Per raffreddamento si depositano fini aghi di colore giallo arancio, che così impuri fondono a 105-106°. Ricristallizzati da una mescolanza di acqua ed alcool (1 : 1) si ottengono piccoli aghi lucenti, di colore arancio, che fondono a 107-109°.

Si dissecca a 100° e si analizza:

sostanza gr. 0,2118 $CO_2$ gr. 0,6612 $H_2O$ gr. 0,1122

» gr. 0,1426 N. cc. 11,4 a 757 mm. e 20°

Donde %:

| | Trovato | Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2$ |
|---|---|---|
| C | 85,14 | 85,20 |
| H | 5,93 | 5,80 |
| N | 9,27 | 9,00 |

Questo fenil-idrazone con $H_2SO_4$ conc. a freddo, si colora in rosso bruno.

Roma — Laboratorio Chimico della Sanità.

---

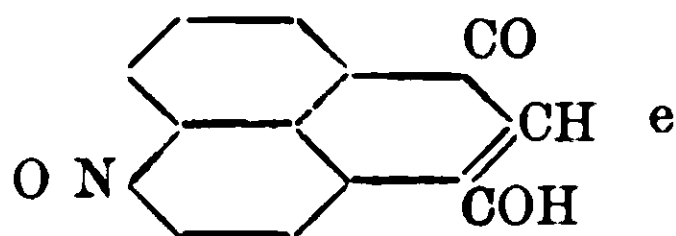
## Sul 4-nitro-ossichetoperinaftindene.

Nota di E. CALDERARO

Giunta il 22 febbraio 1916).

In una nota precedente [1] descrissi il 3-nitro-ossichetoperinaftindene e alcuni derivati; nella presente riferirò intorno al suo isomero che contiene il gruppo nitrico nella posizione 4.

*4-nitro-ossichetoperinaftindene*

CO
CH e
O N
COH

Esso si ottiene facilmente seguendo le indicazioni descritte per la preparazione dell'isomero 3-, partendo, però, questa volta dalla anidride 4-nitronaftalica ottenuta secondo le indicazioni di Graebe [2].

[1] Gazz. chim. 45, II, 131, (1915).
[2] Graebe, A, 327, 82.

Cristallizzato dall'acido acetico, esso si presenta sotto forma di croste cristalline di color rosso-bruno.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Da gr. 0,2210 di sostanza si ebbero gr. 0,5250 di anidride carbonica e gr. 0,0621 di acqua.

Da gr. 0,1953 di sostanza si svilupparono cc. 9,5 di azoto alla temp. di 21° e a 760 mm.

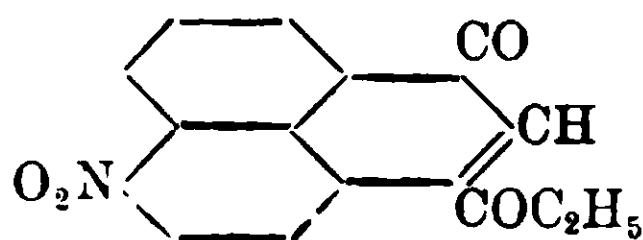
E in cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_7O_4N$ : C 64,73; H 2,90; N 5,80

Trovato : C 64,78; H 3,12; N 5,54

La sostanza è insolubile in benzolo, xilolo, pochissimo solubile nell'acqua, nell'alcool, meglio nell'acido acetico. Riscaldata fino a 300° annerisce, ma non manifesta segni di decomposizione. E' solubilissima anche a freddo nelle basi e si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo in giallo intenso.

*Etere etilico.*

CO
CH
$O_2N$
$COC_2H_5$

Fu preparato dal sale di argento e l'ioduro di etile come l'altro isomero. Cristallizzato dallo xilolo si ha sotto forma di croste cristalline pesanti e molto dure di color giallo-bruno intenso.

Da gr. 0,2102 di sostanza si ebbero gr. 0,5163 di anidride carbonica e gr. 0,0831 di acqua.

Da gr. 0,2100 di sostanza si raccolsero cc. 9,8 di azoto alla temp. di 22° e a 758 mm.

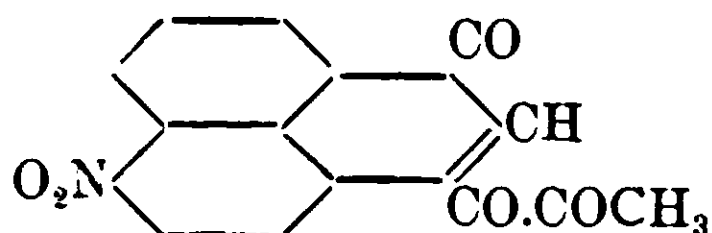
E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{11}O_4N$: C 66,91; H 4,08; N 5,20.

Trovato; C 66,98; H 4,38; N 5,27.

L'etere etilico è insolubile nelle basi, poco solubile nell' alcool, meglio nel benzolo e nello xilolo, meglio ancora nell'acido acetico. Esso fonde a 175°-176° senza decomposizione.

*Acetilderivato*

CO
CH
$O_2N$ $CO.COCH_3$

Si fa bollire la sostanza con eccesso di anidride acetica per circa un'ora. Dopo questo tempo si lascia raffreddare e si elimina, con soluzione di carbonato sodico, l'eccesso di anidride acetica. La sostanza bruna che così si separa si cristallizza più volte dal benzolo che, convenientemente concentrato, deposita l'acetilderivato sotto forma di croste pesanti e dure di color giallo-bruno intenso.

Esso fonde, senza decomposizione, a 156°-157°.

Da gr. 0,2100 di sostanza si ebbero gr. 0,4901 di anidride carbonica e gr. 0,0631 di acqua.

Da gr. 0,2301 di sostanza si ricavarono cc. 9,3 di azoto alla temperatura di 14° e a 766 mm.

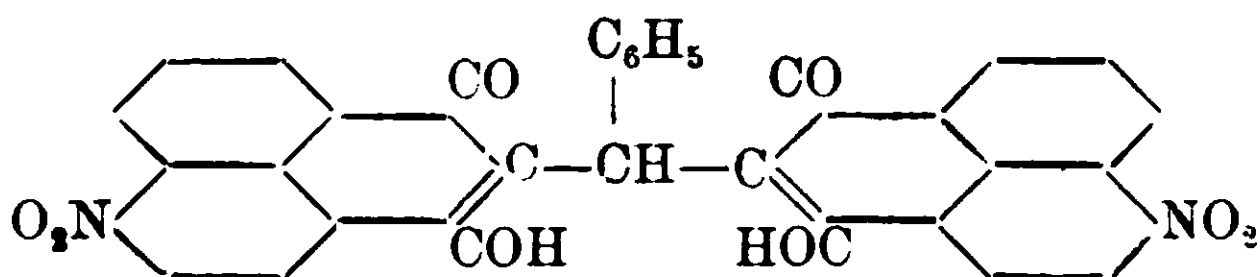
E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_9O_5N$ : C 63,60 ; H 3,18 ; N 4,94.

Trovato : C 63,63 ; H 3,33 ; N 4,79.

La sostanza è insolubile nelle basi, quasi insolubile nell'alcool, poco solubile nel benzolo, meglio nell'acido acetico. meglio ancora nello xilolo.

*Condensazione coll'aldeide benzoica.*

$C_6H_5$
CO CO
C—CH—C
$O_2N$ COH HOC $NO_2$

Il prodotto di condensazione del 4 nitro-ossichetoperinaftindene coll'aldeide benzoica si ottiene quando si faccia bollire per due ore la sostanza con aldeide benzoica, alcool e qualche goccia di piridina. Si cristallizza dallo xilolo dal quale si ha sotto forma di croste cristalline dure, splendenti di color rosso.

Gr. 0,2112 di sostanza diedero gr. 0,5383 di anidride carbonica e gr. 0,0629 di acqua.

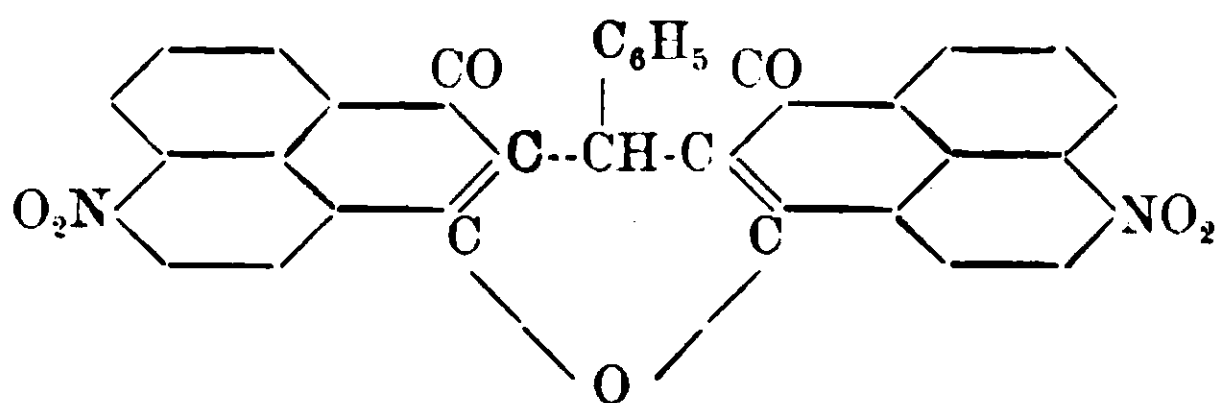
Gr. 0,2915 di sostanza svolsero cc. 11,5 di azoto alla temp. di 14° e a 768 mm.

E in cento parti :

Calcolato per $C_{33}H_{18}O_8N_2$: C 69,47 ; H 3,15 ; N 4,91.
Trovato: C 69,51 ; H 3,30 ; N 4,69.

La sostanza fonde a 268°-270° decomponendosi. Si scioglie pochissimo nell'alcool, meglio nel benzolo e neil' acido acetico, meglio ancora nello xilolo. Si scioglie con grande facilità nelle soluzioni alcooliche delle basi.

Questa sostanza, analogamente a quanto avviene per il diossichetoperinaftindenilfenilmetano [1], trattata con alcool e acido solforico, elimina una molecola di acqua e dà origine ad un prodotto di condensazione interna della seguente formula:

CO $C_6H_5$ CO
C--CH-C
$O_2N$ C C $NO_2$
O

Esso si ottiene facendo bollire e ricadere un grammo di sostanza finissimamente polverizzata con 250 grammi di alcool e 25 grammi di acido solforico concentrato. Si prolunga l'ebollizione per circa 36 ore sino a quando, cioè, la sostanza che prima era di color rosso intenso si sia completamente trasformata in una polvere cristallina di color giallo arancio. Dopo questo tempo si lascia raffreddare, si filtra e si cristallizza dallo xilolo dal quale si ottiene sotto forma di aghetti, leggeri, gialli.

L'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1505 di sostanza diedero gr. 0,3950 di anidride carbonica e gr. 0,0433 di acqua.

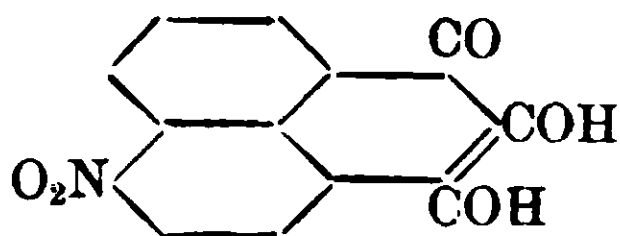
Gr. 0,2212 di sostanza fornirono cc. 9,1 di azoto a 13° e a 764 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{33}H_{16}O_7N_2$: C 71,73; H 2,89; N 5,07.
Trovato: C 71.58; H 3,19; N. 4,88.

La sostanza si scioglie poco in tutti i solventi ordinari e a differenza del prodotto di partenza non si scioglie più nelle soluzioni alcooliche delle basi. Riscandata fino a 310° non manifesta segni di decomposizione.

[1] Errera, Gazz. chim. 41, II, 7.

*4-nitro-diossichetoperinaftindene.*

Esso si forma in piccolissima quantità quando si fa agire sul nitroossichetoperinaftindene la fenilidrazina in soluzione alcoolica. Come avviene nell'altro isomero, il prodotto della reazione è una polvere bruna di difficilissima purificazione. Da questo prodotto lo xilolo bollente estrae il diossiderivato che si deposita, dopo conveniente concentrazione del solvente, sotto forma di fiocchi leggerissimi di color rosso vivo. Anche qui il miglior modo per averlo puro è di ridurre con corrente di idrogeno solforato l'idrato del trichetone in soluzione acquosa.

Il 4-nitro-diossichetoperinaftindene, riscaldato in tubo capillare, si imbrunisce verso i 200° per poi fondere completamente verso i 233° con decomposizione.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2182 di sostanza diedero gr. 0,4858 di anidride carbonica e gr. 0,0559 di acqua.

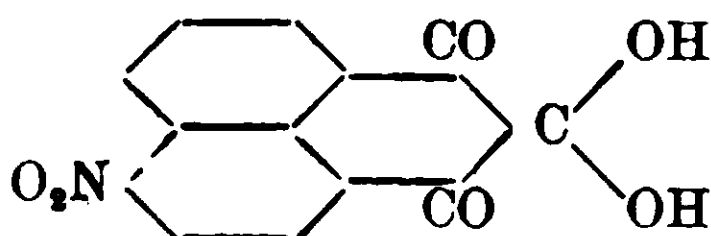
Gr. 0,2478 di sostanza svolsero cc. 11 di azoto a 15° e a 766 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_7O_5N$: C 60,70; H 2,72; N 5,44.

Trovato: C 60,71; H 2,84; N 5,24.

Il composto è pochissimo solubile nell'acqua, poco solubile nel benzolo e nell'alcool, di più nello xilolo e facilmente solubile nell'acido acetico. Si discioglie facilmente negli idrati alcalini diluiti, nell'acqua di bromo a caldo per dare il trichetone e riduce la soluzione di nitrato di argento.

*Idrato del 4-nitro-perinaftindantrione.*

Fu preparato facendo agire a caldo l'acqua di bromo sul prodotto bruno grezzo ottenuto dall'azione della fenilidrazina sul nitroossichetoperinaftindene. Dopo aver fatto bollire alcuni minuti per

scacciare l'eccesso di bromo, si filtra bollente per separare un po' di resina nera che si è formata.

Per raffreddamento della soluzione e dopo lungo riposo si depositano delle croste cristalline giallo-arancio. La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico, diede all'analisi i risultati richiesti dall'idrato scritto sopra.

Da gr. 0,2425 di sostanza si ebbero gr. 0,5093 di anidride carbonica e gr. 0,0589 di acqua.

Da gr 0,3321 di sostanza si svilupparono cc. 14,4 di azoto alla temp. di 15° e a 768 mm.

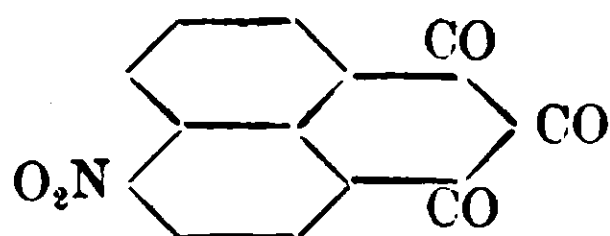
Gr. 0,4573 di sostanza perdettero a 125° gr. 0,0300 di acqua.

E in cento parti:

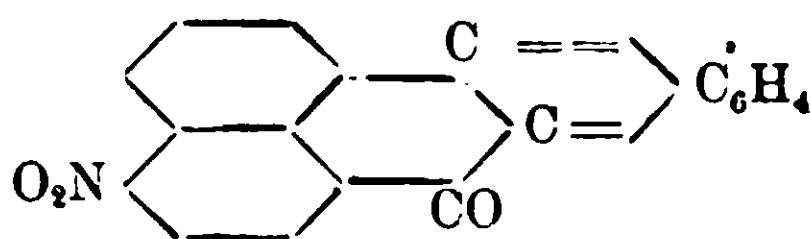
Calcolato per $C_{13}H_7O_6N$: C 57,14; H 2,56; N 5,12; $H_2O$ 6,58.

Trovato: C 57,27; H 2,69; N 5,13; $H_2O$ 6,56.

L'idrato, riscaldato a temperatura superiore ai 100°, assume un color rosso-bruno poichè si trasforma nel trichetone anidro:

CO
CO
$O_2N$
CO

quest'ultimo fonde a 210°-212° decomponendosi; è poco solubile nel benzolo e xilolo, facilmente nell'acido acetico e nell'alcool.

*Fenazina.*

C ==
$C_6H_4$
C =
$O_2N$
CO

Il trichetone, in soluzione alcoolica calda, si combina assai facilmente con l'ortofenilendiammina. La nuova sostanza, cristallizzata dal benzolo, si ottiene sotto forma di aghi giallo carico. L'analisi dimostra che si tratta della fenazina del 4-nitro-perinaftindantrione.

Gr. 0,2220 di sostanza diedero gr. 0,5673 di anidride carbonica e gr. 0,0559 di acqua.

Gr. 0,1972 di sostanza svilupparono cc. 21,5 di azoto alla temp. di 14° e a 762 mm.

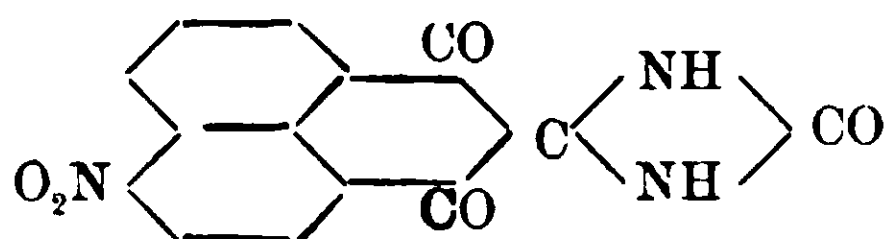
E in cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_9O_3N_3$: C 69,72; H 2,75; N 12,84.

Trovato: C 69,69; H 2,79; N 12,89.

Essa fonde a 263°-265° senza decomposizione; si scioglie poco nell'alcool, di più nel benzolo, meglio ancora nel xilolo e nell'acido acetico.

*Ureina del 4-nitro-perinaftindantrione.*

CO NH
$O_2N$ C CO
CO NH

Si riscalda a ricadere per 10-15 minuti grammo uno di idrato del trichetone in soluzione acetica con gr. 0,6 di urea. Dopo questo tempo il liquido limpido e di colore rosso cupo si versa in acqua fredda con che precipita una sostanza fioccosa gialla. Si filtra, si asciuga e si cristallizza dall'etere acetico il quale deposita una polvere cristallina gialla e leggera. Riscaldata in tubo capillare si imbrunisce verso i 230° per poi fondere a 266° decomponendosi profondamente.

L'analisi dimostra che la nuova sostanza è prodotta dalla condensazione del trichetone colla urea e che si tratta perciò di una ureina [1] dello formula scritta sopra.

Gr. 0.2105 di sostanza diedero gr. 0,4350 di anidride carbonica e gr. 0,0492 di acqua.

Gr. 0,1348 di sostanza fornirono cc. 16 di azoto a 15° e a 770 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_7O_5N_3$: C 56,56; H 2,35; N 14,14.

Trovato: C 56,35; H 2,59; N 14,08.

L'ureina si discioglie con grande facilità nelle soluzioni di carbonato sodico anche diluite e fredde; è insolubile nel benzolo e nello xilolo, abbastanza solubile nell'alcool, di più nell'acido acetico.

(1) Gazz. chim. Ital. 44, II, 389 (1914).

Palermo — Istituto chimico della R. Università, febbraio 1916.

# Alcuni derivati dell'acido cinnamico Sintesi dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico e dell'acido α-etil-β-difenil-lattico

Nota di R. de FAZI.

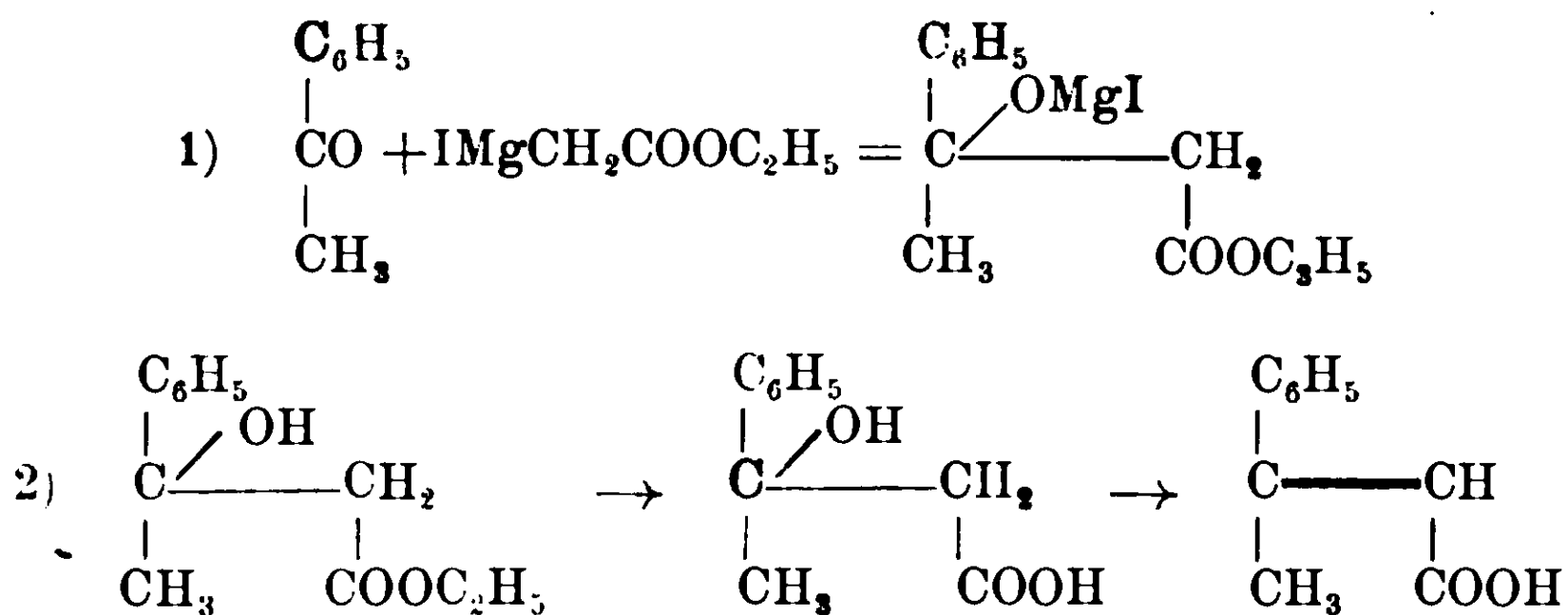
La sintesi degli acidi cinnamici, contenenti gruppi diversi nelle posizioni α e β, è interessante non soltanto perchè da questi si possono ottenere gli indoni, ma ancora più per i notevoli casi di stereoisomeria che essi presentano. ([1]).

L'acido cinnamico che teoricamente dovrebbe esistere sotto due forme (*allo* e *stabile*), in realtà è conosciuto in quattro forme diverse. Questo bell'esempio fa comprendere l'importanza speciale che può avere la sintesi degli acidi cinnamici di costituzione più complessa.

Molti di questi sono conosciuti:

Schroeter ([2]) per azione dello iodoacetato di etile ed ossido di magnesio sull'acetofenone ha ottenuto l'etere etilico dell'acido β-metil-β-fenil-lattico; da questo è passato all'acido lattico corrispondente e quindi all'acido β- metil-cinnamico:

1) $C_6H_5-CO-CH_3 + IMgCH_2COOC_2H_5 = (C_6H_5)(CH_3)C(OMgI)-CH_2-COOC_2H_5$

2) $(C_6H_5)(CH_3)C(OH)-CH_2-COOC_2H_5 \rightarrow (C_6H_5)(CH_3)C(OH)-CH_2-COOH \rightarrow (C_6H_5)(CH_3)C=CH-COOH$

Rupe e Busolt ([3]) per azione del bromo acetato di etile sull'acetofenone, in presenza di polvere di zinco, ottennero lo stesso acido.

Questi autori facendo reagire il bromo acetato di etile sul benzofenone, con zinco in granuli, hanno preparato l'etere etilico

([1]) Rupe, Steiger e Fiedler, Ber., *47* (1), 66, (1914). Stoerner e Woht, Lieb. Ann. *409*, 37, (1915).

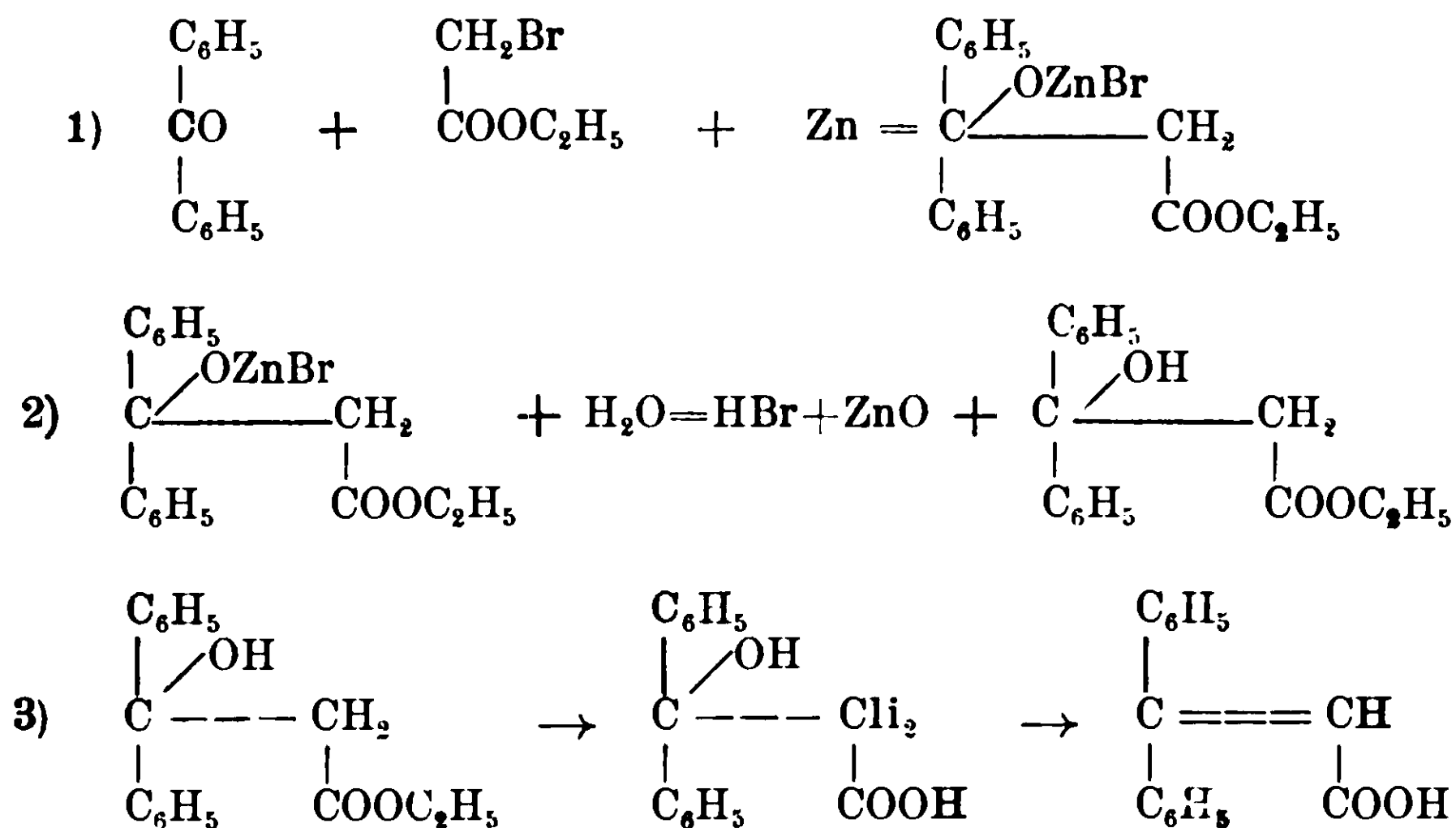
([2]) Schroeter B., *37*, (1), 1091, (1904). e B. *40* (2), 1589, (1907).

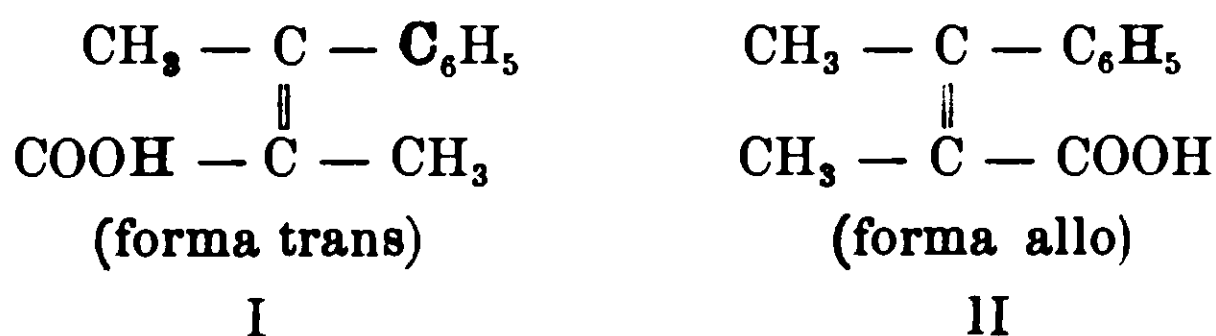
([3]) Rupe e Busolt, B. *40* (4), 4538, (1907).

dell'acido β-difenil-lattico, e da questo hanno ottenuto l'acido β-difenil-lattico e l'acido β-fenil-cinnamico:

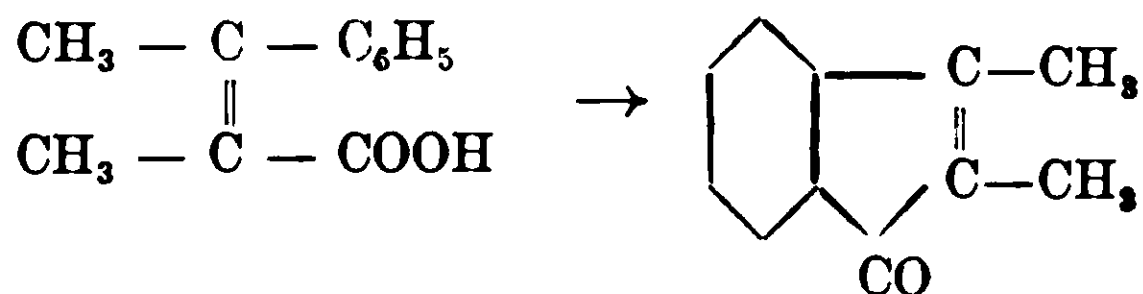
$$1)\quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Zn = \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & \\ | & \diagup OZnBr & \\ C & \text{———} & CH_2 \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array}$$

$$2)\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & \\ | & \diagup OZnBr & \\ C & \text{———} & CH_2 \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} + H_2O = HBr + ZnO + \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & \\ | & \diagup OH & \\ C & \text{———} & CH_2 \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array}$$

$$3)\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & \\ | & \diagup OH & \\ C & \text{———} & CH_2 \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & \\ | & \diagup OH & \\ C & \text{———} & CH_2 \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & \\ | & & \\ C & = & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{array}$$

Con una reazione analoga, più tardi, Rupe, Steiger e Fiedler (1), per azione dell'α-bromo-propionato di etile sul benzofenone, in presenza di zinco in granuli, hanno fatto la sintesi dell'acido α-metil-β-difenil-lattico e dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico; e per azione dell'α-bromo-propionato di etile sull'acetofenone hanno ottenuto l'acido α-metil-β-metil-cinnamico. Questo acido si presenta in due forme che gli autori chiamano liquida e solida: il primo è un olio bollente (a $^1/_{10}$ mm.) a 118-120° ; il secondo è una sostanza solida, in aghi, che fonde a 112-113°. A questi due acidi α-β-dimetil-cinnamici, hanno attribuito le due formule stereoisomere:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - C_6H_5 \\ \| \\ COOH - C - CH_3 \\ \text{(forma trans)} \\ \text{I} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 - C - C_6H_5 \\ \| \\ CH_3 - C - COOH \\ \text{(forma allo)} \\ \text{II} \end{array}$$

E poichè dall'acido liquido hanno ottenuto piccole quantità di indone, hanno pensato alla possibibilità che sia l'allo-acido:

(1) Rupe, Steiger e Fiedler, B., *47* (1), 63 (1914).

$$
\begin{array}{l} CH_3 - C - C_6H_5 \\ \quad\quad\; \| \\ CH_3 - C - COOH \end{array}
\longrightarrow
\text{(indone: } C_6H_4 \text{ fused ring with } C{-}CH_3 = C{-}CH_3 \text{ and } CO\text{)}
$$

Ho accennato a questo fatto poichè mi trovo in un caso analogo. Per azione dell'α-bromo-butirrato di etile sull'acetofenone, in presenza di polvere di zinco, ho ottenuto una sostanza oleosa, che molto probabilmente è l'etere etilico dell'acido α-etil-β-metil-β-fenil-lattico. E da questo etere potrò passare all'acido cinnamico corrispondente, il quale molto facilmente si presenterà sotto due forme, delle quali una soltanto capace di fornire l'α-etil-β-metil-indone.

Ho in corso esperienze, che esporrò, a suo tempo, in altra Nota.

Come ho già descritto ([2]) per azione dell'α-bromo-butirrato di etile sul benzofenone, ho avuto l'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico. E da questo l'α-etil-β-fenil-indone.

Per saponificazione dell'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico, sono passato all'acido corrispondente.

Era interessante per me conoscere questo acido perchè volevo confrontarlo con quello ottenuto, per azione della luce, sul benzofenone ed acido butirrico.

Il punto di fusione diverso ed altre proprietà hanno confermato quanto già esponevo nella mia Nota ([3]).

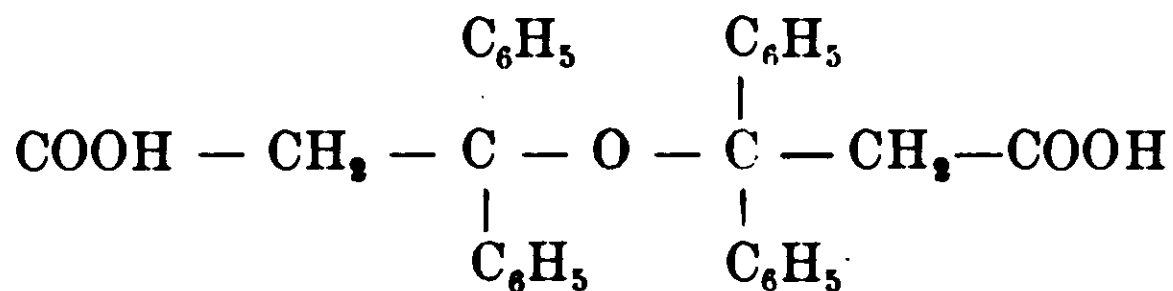
La saponificazione dell'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattioo, con KOH in alcool metilico, non dà buoni risultati, poichè decompone l'etere e si ottengono soltanto piccole quantità di acido. Perciò per passare dall'acido α-etil-β-difenil-lattico all'acido α-etil-β-fenii-cinnamico ho preferito seguire altra via.

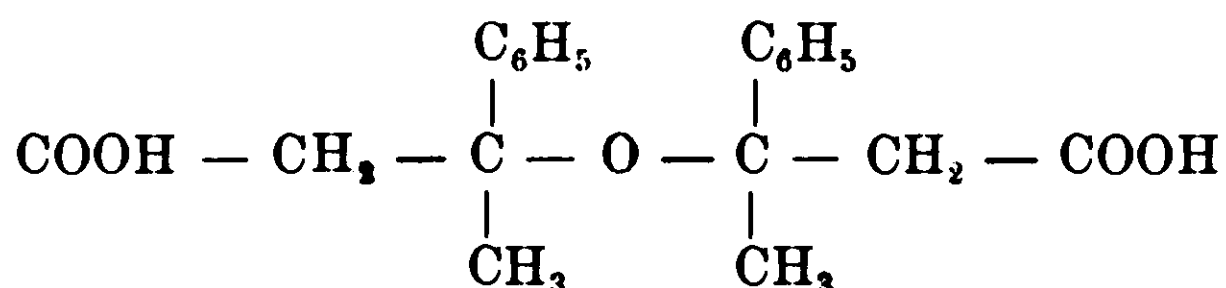
Per azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acidoα-etil-β-difenillattico ho avuto, con ottimo rendimento l'etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico ; e saponificando poi questo con KOH, in alcool metilico, sono passato all'acido α-etil-β-fenil-cinnamico.

([2]) Rend. Acc. dei Lincei, *24* (2), 150 (1915): e Gazz. Chim. Ital., *45* (2), 143 (1015).

([3]) Rend. Acc. dei Lincei, *24* (1) 942 (1915); e Gazz. Chim. Ital., *45*, (1), 6 (1915).

È bene che ricordi come per l'azione dell'anidride fosforica sull'acido β-difenil-lattico, di Rupe e Busolt ([1]) ho ottenuto, come ho già descritto ([2]), un acido, al quale ho dato la formula seguente:

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
COOH - CH_2 - C - O - C - CH_2 - COOH \\
\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5
\end{array}
$$

Non soltanto a me si è presentato un acido di tale tipo, ma anche Schroeter ([3]), saponificando l'etere etilico dell'acido α-metil-cinnamico, ha ottenuto una sostanza che dall'analisi ha concluso essere un acido della formula:

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \\
\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\
COOH - CH_2 - C - O - C - CH_2 - COOH \\
\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad CH_3 \qquad CH_3
\end{array}
$$

Però avendo tentato altre volte di averlo non vi è riuscito. Ed è questo un fatto molto simile al mio poichè volendo ripreparare l'acido deidro-di-β-difenil-lattico, ho ottenuto invece l'acido cinnamico corrispondente.

Questo fatto non deve meravigliare poichè gli acidi di tale tipo sono, molto probabilmente, i prodotti intermedi tra gli acidi x-lattici e gli acidi x-cinnamici.

L'anidride fosforica sull'acido α-metil-β-difenil-lattico, ha reagito in modo analogo all'acido α-etil-β-difenil-lattico: ho così avuto l'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico.

Saponificando poi questo etere con KOH, in alcool metilico sono passato all'acido α-metil-β-fenil-cinnamico, identico a quello che Rupe, Steiger e Fiedler, ebbero per altra via.

Per riduzione poi, con amalgama di sodio, dei due acidi α-etil-β-fenil-cinnamico e α-metil-β-fenil-cinnamico, ha ottenuto gli acidi α-etil-β-fenil-idrocinnamico (acido α-etil-β-difenil-propionico) e α-metil-β-fenil-idrocinnamico (acido α-metil-β-difenil-propionico).

([1]) Rupe e Busolt, B., *40*, (4), 4537 (1907).

([2]) Rend. Acc. dei Lincei, *24*, (1), 729 (1915); e Gazz. Chim. Ital., *45*, (1), 1 (1915).

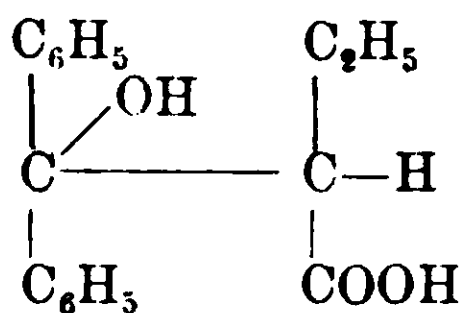
([3]) Schroeter. B., *40* (2), 1589 (1907).

Credo utile riportare in una tabella i punti di fusione degli acidi α-metil-β-fenil-cinnamico e α-etil-β-fenil-cinnamico e di alcuni derivati:

| | Punto di fusione | | Punto di fusione |
|---|---|---|---|
| Acido α-metil-β-fenil-cinnamico . . . . . . | 163° | Acido α-etil-β-fenil-cinnamico . . . . . . . | 159-160° |
| Acido α-metil-β-difenil-lattico . . . . . . (Ac. α-metil-β-fenil-β-ossi-idrocinnamico) | 182° | Acido α etil-β-difenil-lattico . . . . . . . (Ac. α-etil-β-fenil-β-ossi-idrocinnamico) | 179-180° |
| Acido α - metil-β - fenil-idrocinnamico. . . . (Ac. α-metil-β-difenil-propionico) | 164-165° | Acido α-etil β-fenil-idrocinnamico . . . . . (Ac. α-etil-β difenil-propionico) | 167-168° |
| Etere etilico dell'acido-α metil-β-fenil-cinnamico . . . . . . . | 87-88° | Etere etilico dell' acido α etil-β-fenil - cinnamico . . . . . . . . | 88-89° |
| Etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico . | 101-102° | Etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil lattico . . | 107-108° |
| — | | — | |
| α-metil-β-fenil-indone . . | 86-87° | α-etil-β-fenil-indone . . | 92-93° |

## PARTE SPERIMENTALE

*Acido α-etil-β-difenil-lattico.*

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_2H_5 \\ | \diagup OH & & | \\ C & \text{———} & C-H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{array}$$

L'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico, è stato preparato secondo le indicazioni già date in altra mia Nota [1], cioè: si disciol-

[1] Rend. Acc. dei Lincei, ***24***, (2) 150, (1915); e Gazz. Chim. Ital., ***45*** (2), 143, (1915).

gono 20 gr. di benzofenone in 60 cc. di benzolo, disseccato su Na, e si aggiungono poi 24 gr. (e non 14 come è stato erroneamente stampato) di α-bromo butirrato di etile e gr. 10 di zinco in granuli. La reazione si fa in un pallone da 500 cc., a b. m., con refrigerante chiuso da un tubo a $CaCl_2$. Poi si raffredda e si decompone con $H_2SO_4$ dil. Si separa la soluzione benzenica e si lava bene con acqua, e dopo aver filtrato si distilla il benzolo. Per raffreddamento tutta la massa oleosa cristallizza in ciuffi di aghi. Si filtrano alla pompa e si lavano con un poco di alcool. Ricristallizzati da acqua ed alcool (1 : 3) si ottengono aghi bianchi che fondono a 107-108°, e cho sono etere etilico dell'acido α–etil-β-difenil-lattico.

Si è prima provato a saponificare questo etere, con HCl (peso spec. 1,19) in tubo chiuso a 150°, poichè Rupe, Steiger e Fiedler [1] sono riusciti a saponificare l'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico, appunto in questo modo. Sono stati messi 10 gr. di etere e cc. 10 di HCl in tubo chiuso, a 150° per tre ore. Però l'etere si è decomposto e si è riusciti a separare soltanto piccole quantità di acido α-etil-β-fenil-cinnamico. Quindi l' acido cloridrico in queste condizioni decompone in parte l'etere, ed in parte lo saponifica, eliminando poi una molecola di acqua per formare l'acido cinnamico corrispondente.

La saponificazione dell'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico con KOH in alcool metilico, ha dato, non buoni risultati, ma migliori.

Con differenti soluzioni di KOH in alcool metilico (5 %, 8 %, 10 %, 12 %) sono state ottenute soltanto piccole quantità di acido.

Il maggiore rendimento, si ha nel seguente modo:

Si disciolgono gr. 10 di etere etilico dell'acido α-etil-β–difenil-lattico, in 100 c.c. di alcool metilico contenente gr. 20 di KOH. Si fa bollire per 3 ore. La soluzione dal colore giallo, passa al giallo intenso, poi al colore arancio. Si raffredda la soluzione; si aggiunge acqua ed HCl diluito fino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi con etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m. fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto. Si raffredda e si acidifica con HCl dil. Precipita così una sostanza in fiocchi bianchi.

(1) Rupe, Steiger e Friedler, loc. cit.

Si cristallizza da una mescolanza in parti eguali di alcool ed acqua. Si ottengono allora dei piccoli e fini aghi bianchi, ehe fondono a 179-180°.

La sostanza si dissecca a 100° e si analizza.

Sostanza g. 0,1878; $CO_2$ gr. 0,5196; $H_2O$ gr. 0,1148.

Donde %:

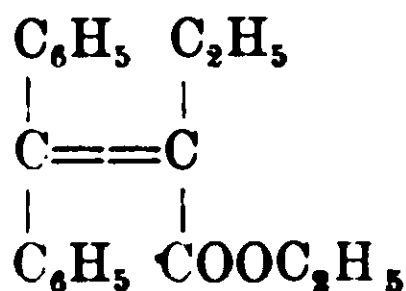
Calcolato per $C_{17}H_{18}O_3$, C 75,60; H 6,60.

Trovato: C 75,46; H 6,84.

L'acido α-etil-β-difenil-lattico dà con $H_2SO_4$ cono., a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. E da questo acido si può ottenere l'α-etil-β-fenil-indone, per azione dell'acido solforico, allo stesso modo con cui è stato ottenuto questo indone, dall'etere etilico dell' acido α-etil-β-difenil-lattico.

L'acido α-etil-β-difenil-lattico è molto solubile in alcool etilico e metilico; benzolo, cloroformio ed etere acetico.

*Etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico.*

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 & C_2H_5 \\ \vert & \vert \\ C & = C \\ \vert & \vert \\ C_6H_5 & COOC_2H_5 \end{array}$$

Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico in 100 c. c. di benzolo, disseccato su Na, e si aggiungono poi circa 10 gr. di anidride fosforica. La reazione si fa in un pallone da 300 c. c., a b. m., con refrigerante chiuso da un tubo a $CaCl_2$. Già a freddo, la soluzione si colora in giallo verde.

Si lascia bollire per 3 ore; la soluzione diviene allora di colore verde intenso. Si decanta poi la soluzione benzenica e si distilla il solvente. Rimane un olio colorato in giallo, che dopo qualche giorno cristallizza. La sostanza, così ottenuta, disciolta in molto alcool, cristallizza, dopo parecchi giorni, in grossi prismi, ben formati, incolori e lucenti, che fondono a 88-89°.

Il prof. Aristide Rosati che ha avuto la cortesia di studiarli, mi comunica quanto segue:

« Grandi cristalli, incolori, trasparenti, *trimetrici*, tabulari secondo {001}. come si vede nel disegno (Fig. 1):

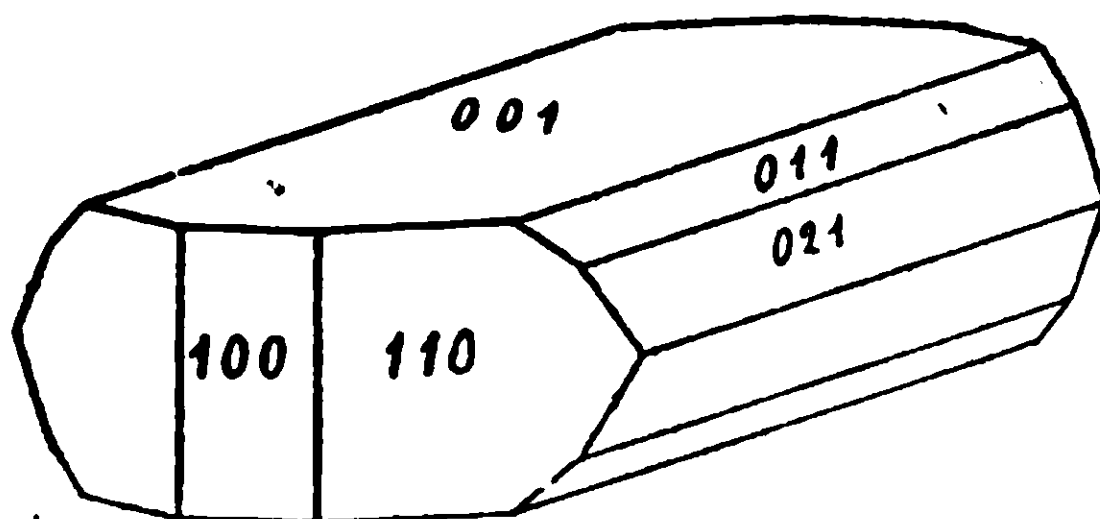



FIG. 1.

a : b : c = 0,9656 : 1 : 0,9004.

Forme osservate: {001}, {100}, {110}, {011}, {021}.

La sostanza dopo averla lasciata in essiccatore, nel vuoto, si analizza:

Sostanza gr. 0,1928: $CO_2$ gr. 0,5742 $H_2O$ gr. 0,1284.

Donde %:

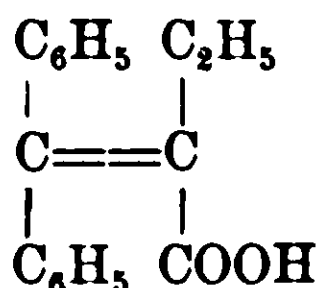
Calcolato per $C_{19}H_{20}O_2$; C 81,40; H 7,14.

Trovato: C 81,22, H 7,45.

L'etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico dà, con $H_2SO_4$ conc. a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. E da questo etere per azione dell'acido solforico si può ottenere l'α-etil-β-fenil-indone, allo stesso modo con cui è stato ottenuto dall' etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico.

L'etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio.

*Acido α-etil-β-fenil-cinnamico.*

```
C6H5 C2H5
 |    |
 C == C
 |    |
C6H5 COOH
```

Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido α-etil-fenil-cinnamico, in 100 c. c. di alcool metilico contenente 20 gr. di KOH. Si fa bollire per 4 ore. La soluzione dal colore giallo, passa al giallo intenso e poi al colore arancio. Si raffredda la soluzione; si aggiunge

acqua ed HCl diluito fino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi con etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m. fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto. Si raffredda e si acidifica con HCl dil. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi.

Si cristallizza da una mescolanza, in parti uguali, di alcool ed acqua. Si ottengono così dei piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 159-160°.

La sostanza si dissecca a 100° a si analizza:

Sosfanza gr. 0,1808 $CO_2$ gr. 0,5352 $H_2O$ gr. 0,1082.

Donde %:

Calcolato per $C_{17}H_{16}O_2$: C 80,95; H 6,34:

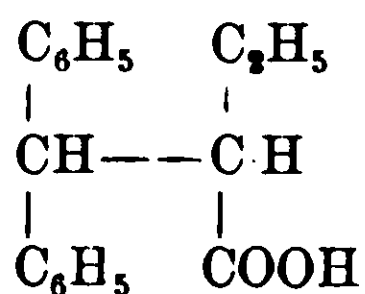
Trovato: C 80,73, H 6,69.

L'acido α-etil-β-fenil-cinnamico, dà con $H_2SO_4$ conc., a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. Da questo acido si può ottenere l'α-etil-β-fenil-indone, allo stesso modo con cui si può ottenere dall'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico, dall' etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico e dall'acido α-etil-β-difenil-lattico.

L'acido α-etil-β-fenil-cinnamico è molto solubile nell'alcool etilico e metilico; benzolo, e cloroformio; meno in etere acetico.

*Acido α-etil-β-fenil-idrocinnamico.*

(Acido α-etil-β-difenil-propionico).

```
C6H5  C2H5
 |     |
CH————CH
 |     |
C6H5  COOH
```

Si disciolgono 2 gr. di acido α-etil-β-fenil-cinnamico in 50 c.c. di una soluzione acquosa di NaOH (al 10 %), e si aggiungono poi 20 gr. di amalgama di sodio al 3 %. Si fa reagire a. b. m per 2 ore. Si aggiunge quindi HCl dil. fino a reazione leggermente alcalina. Si filtra e si acidifica poi con HCl dil. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi, che fondono a 165-166°.

Questo acido cristallizzato da una mescolanza di alcool ed acqua, in parti eguali, si ottiene in piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 167-168°.

La sostanza disseccata a 100°, si analizza:

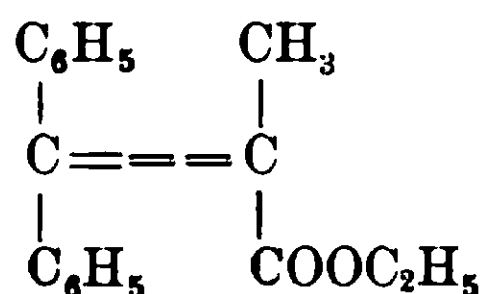
sostanza gr. 0,2048 $CO_2$ gr. 0,6024 $H_2O$ gr. 0,1348

Donde °/₀:

| | Trovato | Calcolato per $C_{17}H_{18}O_2$ |
|---|---|---|
| C | 80,22 | 80,30 |
| H | 7,37 | 7,10 |

L'acido α-etil-β-fenil-idro-cinnamico, a differenza degli acidi α-etil-β-difenil-lattico e α-etil-β-fenil-cinnamico, non si colora in verde con $H_2SO_4$ conc.

É una sostanza molto solubile in alcool metilico ed etilico; in benzolo e cloroformio.

*Etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico.*

$$
\begin{array}{ccc}
C_6H_5 & & CH_3 \\
| & & | \\
C & = & C \\
| & & | \\
C_6H_5 & & COOC_2H_5
\end{array}
$$

L'etere etilico dell'acido α-metil-β difenil-lattico è stato preparato secondo le indicazioni di Rupe, Steiger e Fiedler (¹).

Si disciolgono 10 gr. di questo etere in 100 c.c. di benzolo, disseccato su Na, e si aggiungono poi circa 10 gr. di anidride fosforica. La reazione si fa, in un pallone da 300 c.c., a, b. m, con refrigerante chiuso da un tubo a $CaCl_2$. Già a freddo la soluzione si colora in giallo verde. Si lascia bollire per 3 ore; la soluzione diviene allora di colore verde intenso. Si decanta la soluzione benzenica e si distilla poi il solvente.

Rimane un olio colorato in giallo, che per raffreddamento cristallizza in ciuffi di aghi, che fondono cosi impuri a 85-86°. Ricristallizzati dall'alcool si ottengono prismi, ben formati, incolori, e lucenti, che fondono a 87-88°.

Il Prof. A. Rosati che ha avuto la compiacenza di studiarli, mi comunica:

(¹) Rupe, Steiger e Fredler, loc. cit.

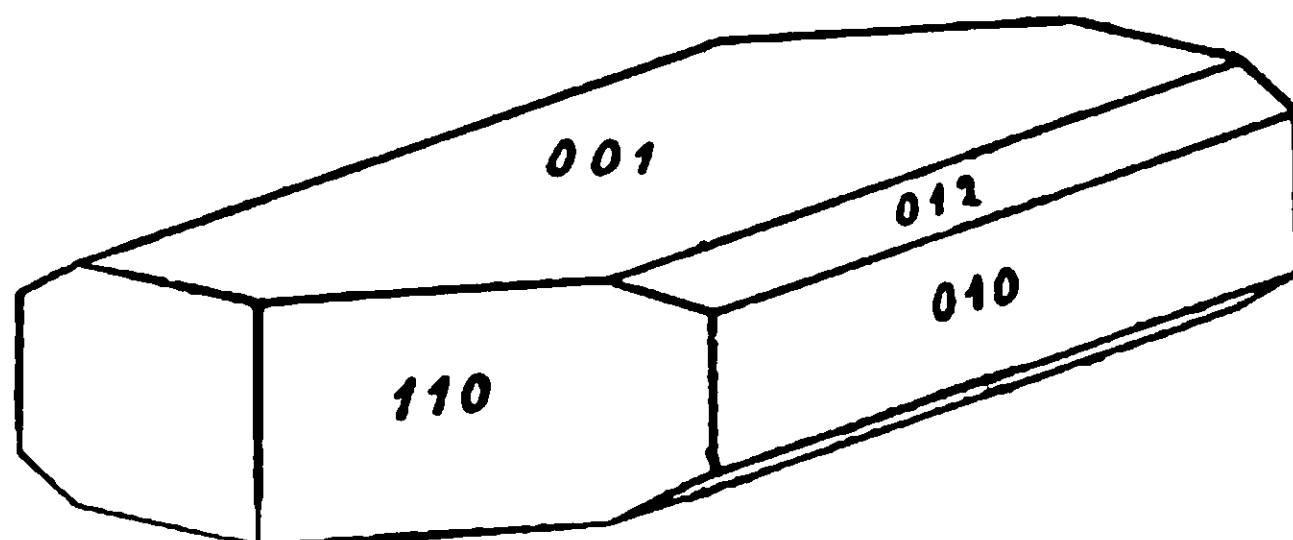



Fig. 2.

« Piccoli cristalli, incolori, trasparenti, *trimetrici*, tabulari secondo {001}, come nel disegno (Fig. 2), o secondo {010}.

$$a : b : c = 0,9747 : 1 : 0,9382$$

Forme osservate: {001}, {010}, {012}, {110}.

La sostanza lasciata in essicatore, nel vuoto si analizza:

sostanza gr. 0,2104 $CO_2$ gr. 0,6264; $H_2O$ gr. 0,1312

Donde °/₀:

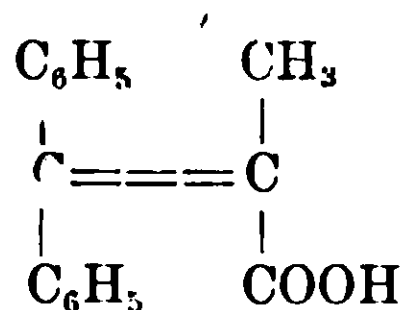
| | Trovato | Calcolato per $C_{18}H_{18}O_2$ |
|---|---|---|
| C | 81,19 | 81,20 |
| H | 6,98 | 6,70 |

L'etere etilico dell'acido α-metil β-fenil-cinnamico, dà con $H_2SO_4$ conc., a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. E da questo etere per azione dell'acido solforico si può ottenere l'α-metil-β-fenil-indone allo stesso modo con cui si ottiene dall'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico [1].

L'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio; meno in etere acetico.

[1] Rend. Acc. dei Lincei, *24*, (2), 343 (1915).

*Acido α-metil-β-fenil-cinnamico.*

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & CH_3 \\ | & & | \\ C & = = = & C \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{array}$$

Si disciolgono 10 gr. di etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico in 100 c.c. di alcool metilico contenente 20 gr. di KOH. Si fa bollire per 3 ore. La soluzione dal colore giallo, passa al giallo intenso e poi al colore arancio. Si raffredda la soluzione; si aggiunge acqua ed HCl dil., fino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi con etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m. fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto. Si raffredda e si acidifica con HCl diluito. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi.

Si cristallizza da una mescolanza, in parti uguali, di alcool ed acqua. Si ottengono così dei prismi bianchi, che fondono a 162–163°.

La sostanza disseccata a 100° si analizza:

sostanza gr. 0,2246 $CO_2$ gr. 0,6628; $H_2O$ gr. 0,1204

Donde °/°

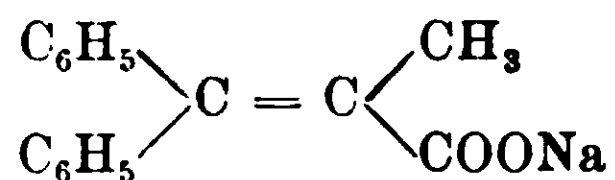
| | Trovato | Calcolato per $C_{16}H_{14}O_2$ |
|---|---|---|
| C | 80.49 | 80,64 |
| H | 6,00 | 5,92 |

L'acido α-metil-β-fenil-cinnamico dà con $H_2SO_4$ conc., a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. E da questo acido si può ottenere l'α-metil-β-fenil-indone sia per azione del cloruro di tionile [1] sia per azione dell'acido solforico [2] allo stesso modo con cui l'ho ottenuto dall'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico; dall'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico, e dall'acido α-metil-β-difenil-lattico.

Questo acido è identico a quello che Rupe, Steiger e Fiedler, ottennero per altra via.

(1) Rupe, Steiger e Fiedler loc. cit.
(2) Rend. Acc. dei Lincei, 24 (2), 343 (1915).

*Sale di sodio dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico.*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ COONa \end{matrix}$$

Ad 1 gr. di acido α–metil-β-fenil-cinnamico si aggiunge la quantità calcolata di NaOH, in soluzione acquosa al 10 %. Dopo pochi minuti tutta le soluzione si rapprende in una massa cristallina formata da scaglie sottili e lucenti. Cristallizzata dall'acqua si ottengono grosse lamine bianche, riunite a stella.

Sostanza gr. 0,2002 $Na_2SO_4$ gr. 0,0546

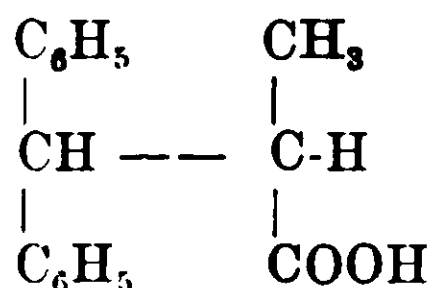
Donde %:

Calcolato per $C_{16}H_{13}O_2Na$ Na 8,85

Trovato Na 8,83

*Acido α-metil-β-fenil-idrocinnamico.*

(Acido α-metil-β-difenil-propionico).

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & — & C\text{-}H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{matrix}$$

Si disciolgono 2 gr. di acido α-metil-β-tenil-cinnamico in 50 c.c. di una soluzione di NaOH (al 10 %) e si aggiungono poi 20 gr. di amalgama di sodio al 3 %. Si fa reagire a b. m. per 2 ore. Si aggiunge HCl dil. fino a reazione leggermente alcalina. Si filtra e si acidifica quindi con HCl dil. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi, che fondono a 163-164°.

Questo acido, cristallizzato da una mescolanza, in parti eguali, di alcool ed acqua, si ottiene in piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 164-165°.

La sostanza disseccata a 100° si analizza:

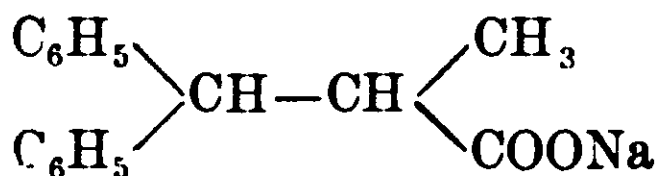
sostanza gr. 0,2102 $CO_2$gr. 0,6152 $H_2O$ gr. 0,1308.

| | | |
|---|---|---|
| Calcolato per $C_{16}H_{16}O_2$ | C 80,00 | H 6,70 |
| Trovato | C 79,32 | H 6,96 |

L'acido α–metil–β-fenil-idrocinnamico, a differenza degli acidi α-metil-β-difenil-lattico e α-metil-β-fenil-cinnamico, non si colora in verde con $H_2SO_4$ conc.

E' una sostanza molto solubile in alcool etilico e metilico; in benzolo e cloroformio,

*Sale di sodio dell'acido α-metil-β-fenil-idrocinnamico.*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! CH-CH \!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ COONa \end{matrix}$$

Ad 1 gr. di acido α-metil-β-fenil-idrocinnamico si aggiunge la quantità calcolata di Na OH, in soluzione acquosa al 10 $^0/_0$. Dopo pochi minuti tutta la soluzione si rapprende in una massa cristallina formata da scaglie lucenti. Cristallizzano molto bene dall'acqua: si presentano allora in grosse lamine bianche e lucenti.

Sostanza gr. 0,2252 $Na_2SO_4$ gr. 0,0610.

Donde $^0/_0$:

| | | |
|---|---|---|
| Calcolato per $C_{16}H_{15}O_2Na$ | Na | 8,78 |
| Trovato | Na | 8,77 |

Questo sale è molto solubile in acqua ed in alcool elilico.

**Roma — Laboratorio Chimico della Sanità.**

---

## Processi di riduzione e ossidazione nel gruppo dei terpeni

## Nota di GUIDO CUSMANO

(Giunta il 25 marzo 1916).

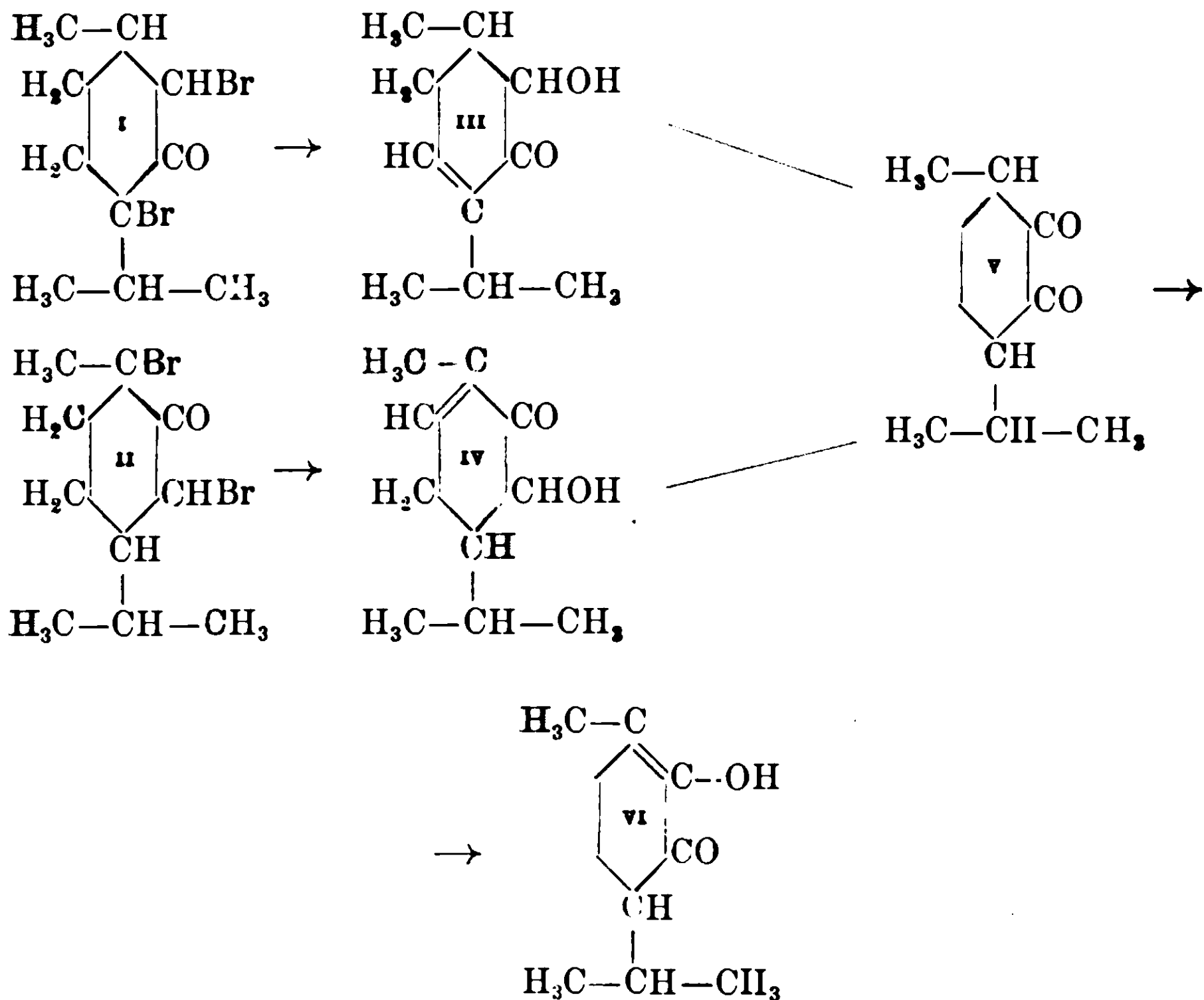
Altra volta [1] è stato dimostrato che nella bromurazione diretta del mentone e del tetraidrocarvone si formano rispettivamente i composti I e II, e che questi, trattati con soluzioni diluite di idrati alcalini, forniscono ambedue il diosfenol (VI) o bucco-canfora, componente dell'essenza di *Diosma crestata.* Per spiegare il risultato si è proposto lo schema

[1] G. Cusmano, Rendiconti Acc. Lincei, voi. XXII, serie V, 2° sem., pag. 569; G. Cusmano e P. Poccianti, ibid., voi. XXIII, ser. V, 1° sem., pag. 347.

$H_3C-CH$ / $H_2C$ / $CHBr$ / I / $H_2C$ / $CO$ / $CBr$ / $H_3C-CH-CH_3$ → $H_3C-CH$ / $H_2C$ / $CHOH$ / III / $HC$ / $CO$ / $C$ / $H_3C-CH-CH_3$

$H_3C-CBr$ / $H_2C$ / $CO$ / II / $H_2C$ / $CHBr$ / $CH$ / $H_3C-CH-CH_3$ → $H_3C-C$ / $HC$ / $CO$ / IV / $H_2C$ / $CHOH$ / $CH$ / $H_3C-CH-CH_3$

(III and IV →) $H_3C-CH$ / $CO$ / V / $CO$ / $CH$ / $H_3C-CH-CH_3$ →

→ $H_3C-C$ / $C-OH$ / VI / $CO$ / $CH$ / $H_3C-CH-CH_3$

in cui si è ammesso che gli alcali, agendo, come in altri casi noti, sui gruppi alogenati, diano origine agli alcooli non saturi III e IV; che questi ultimi per un processo di mutua riduzione e ossidazione fra il doppio legame e il carbinolo secondario, si trasformino nel chetone V, dal quale è ovvio il passaggio a bucco-canfora.

Mi son proposto di verificare se i risultati sopradetti siano stati interpretati in modo esatto, specialmente per quanto riguarda la trasposizione che conduce dagli alcooli non saturi III e IV al chetone saturo V. Perciò ho cercato di preparare, partendo da chetoni terpenici alogenati e per eliminazione degli alogeni mediante gli alcali, alcuni composti contenenti nel medesimo nucleo un carbinolo secondario e un doppio legame, per poi determinare se e in quali condizioni le due funzioni possono mutuamente modificarsi nel modo sopradetto.

Uno dei chetoni alogenati che ho impiegato è il tribromo-tetraidrocarvone preparato da O. Wallach [1] dal dibromo-1-8-tetraidrocarvone (VII)

[1] Liebig's Annalen, *286*. 127.

```
          CH3
          |
          C—Br
       /     \
   H2C    1    CO
      |   VII  |
   H2C     3   CH2
       \     /
          CH
          |
   H3C—CBr—CH3
         8
```

Per esso rimaneva da stabilire la posizione dell'atomo di bromo introdotto per ultimo; ma era presumibile (poichè è conosciuto che gli alogeni tendono ad attaccare gli atomi di carbonio adiacenti al carbonile) che la posizione stessa fosse la 3. Secondo tale ipotesi, confermata poi dall'esperienza, il tribromo- sarebbe stato un derivato del dibromo-1·3-tetraidrocarvone (formola II); poteva quindi aspettarsi ehe l'eliminazione, mediante gli alcali, degli alogeni del nucleo, procedesse come in quest'ultimo chetone. Invece, per ora, si è trovato che non si forma nessun doppio legame nel nucleo, in cui entrano due ossidrili al posto dei due atomi di bromo. Come si vede, lo scopo dello studio è venuto, almeno per il momento, a mancare. Tuttavia, siccome l'azione degli alcali sul tribromo-tetraidrocarvone non si limita all'entrata dei due ossidrili, ma trasforma la molecola del chetone in modo profondo, credo opportuno pubblicare i risultati di questa ricerca.

Il tribromo-tetraidrocarvone, in contatto con gli idrati alcalini in soluzione acquosa al 2,5 %, reagisce a freddo quantitativamente secondo l'equazione

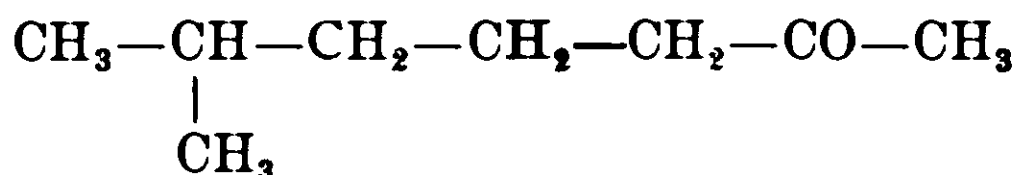
$$C_{10}H_{15}Br_3O + 4NaOH = C_{10}H_{17}O_4Na + 3NaBr + H_2O$$

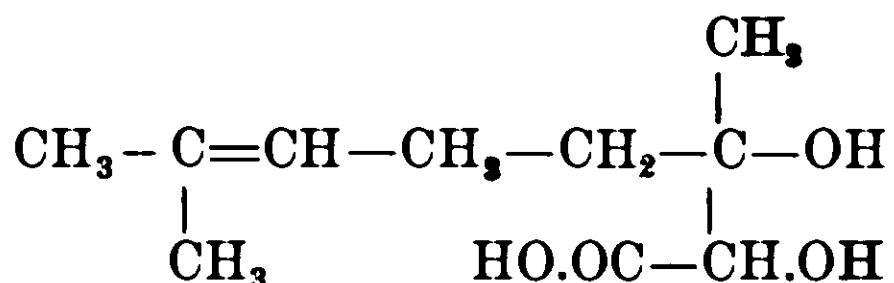
Il composto $C_{10}H_{17}O_4Na$ è il sale di un acido monocarbossilico della serie grassa, che possiede un doppio legame e due ossidrili. Esso trattato, in soluzione acetica diluita con perossido di piombo, sviluppa acido carbonico e fornisce metileptenone

```
CH3—C=CH—CH2—CH2—CO   CH3
    |  ε              β
    CH3
```

Egualmente fornisce detto chetone in quantità teorica, quando si riscalda a secco oltre i 250°.

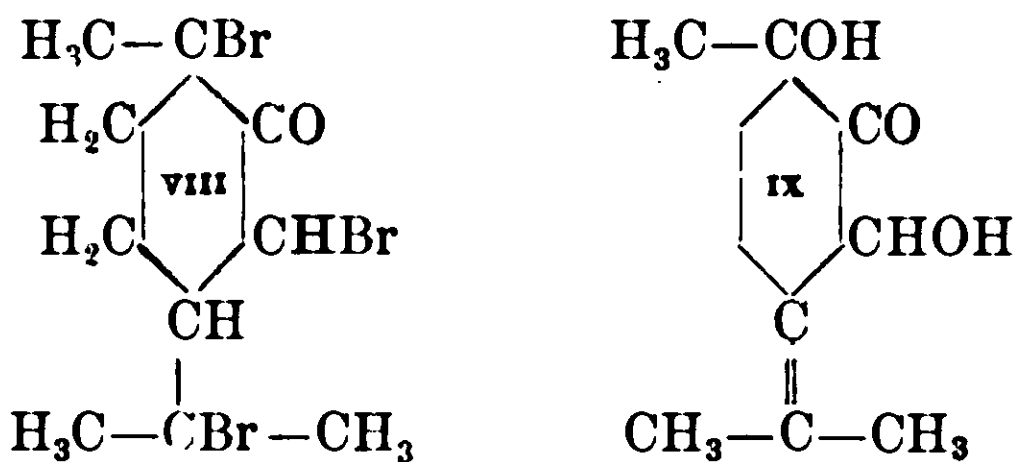
In soluzione acquosa, in presenza di nero di plàtino, il sale $C_{10}H_{17}O_4Na$ assorbe due atomi d'idrogeno; e il nuovo composto, riscaldato a secco, dà quantitativamente metileptanone o isoamilacetone:

```
CH₃—CH—CH₂—CH₂—CH₂—CO—CH₃
    |
    CH₃
```

Questi risultati ci dicono che nell'acido $C_{10}H_{18}O_4$ è inclusa la molecola del metileptenone, e che basterà unire a questa un gruppo alcoolico e un carbossile per avere la struttura dell'acido. L'unione è da ricercarsi negli atomi di carbonio $\beta$ e $\varepsilon$ del metileptenone, i quali corrispondono a quelli 1 e 4 del tribromo-tetraidrocarvone. Ora è da escludere che essa si faccia al carbonio $\varepsilon$, poichè nel trattamento con perossido di piombo dell'acido $C_{10}H_{18}O_4$ l'atomo sarebbe stato ossidato. Per l'acido, allora, non rimane che la formola

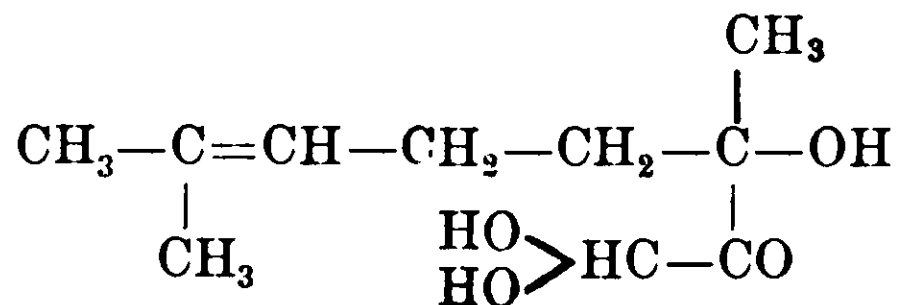
```
                               CH₃
                               |
CH₃ - C=CH—CH₂—CH₂—C—OH
      |                        |
      CH₃          HO.OC—CH.OH
```

quella di un acido $\alpha$-$\beta$ diossi-citronellico. L'ossidrile terziario e il doppio legame derivano dagli atomi di bromo in 1 e in 8 del tribromo-tetraidrocarvone; gli altri gruppi ossigenati, dal carbonile e dalla sostituzione del terzo atomo di bromo. La posizione di quest'ultimo risulta, perciò, nel carbonio 3 e la formola del chetone, quella VIII.

Stabilito ciò, il decorso della reazione fra il tribromo-1-3-8-tetraidrocarvone e gli alcali potrà rappresentarsi come segue:

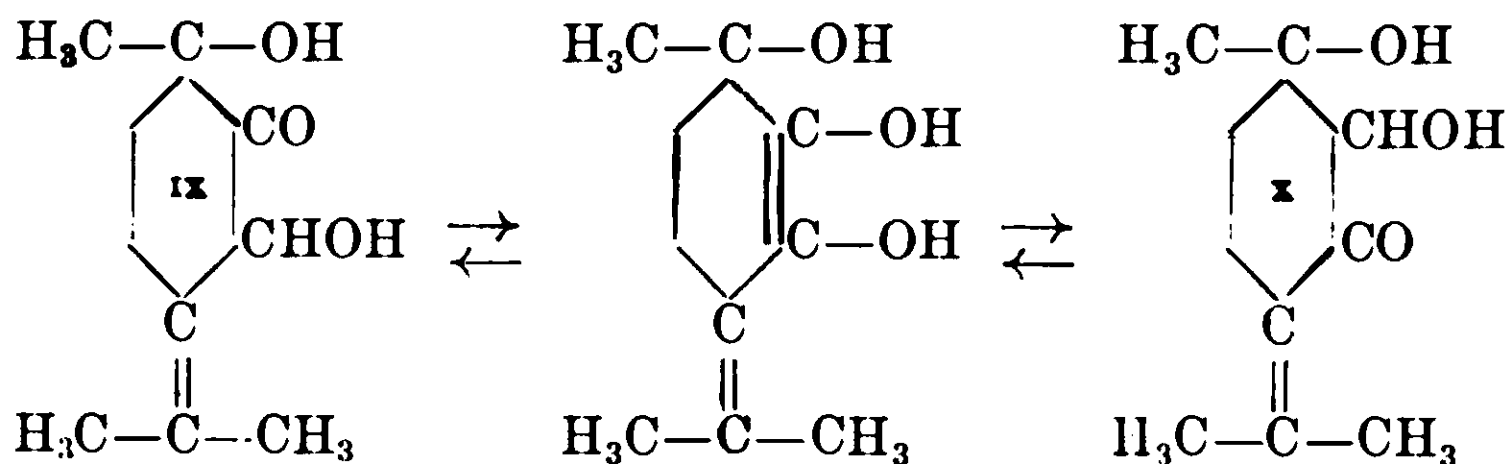
Da prima si forma il composto IX

```
   H₃C—CBr                 H₃C—COH
  H₂C/  \CO                 /  \CO
    | VIII |                | IX |
  H₂C\  /CHBr               \  /CHOH
     CH                      C
     |                       ‖
H₃C—CBr—CH₃             CH₃—C—CH₃
```

e poi

*a)* o esso subisce l'idrolisi fra gli atomi di carbonio 3 e 4, e dà luogo all'aldeide idrata

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH_3-C{=}CH-CH_2-CH_2-C-OH \\
\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\quad CH_3 \qquad {HO \atop HO}{>}HC-CO
\end{array}
$$

che si cambia nel suddetto acido diossicitronellico per reciproca riduzione e ossidazione dei gruppi carbonilico e aldeidico;

*b)* ovvero il composto IX genera per tautomeria il composto X

$$
\begin{array}{ccccc}
H_3C-C-OH & & H_3C-C-OH & & H_3C-C-OH \\
\text{(IX)}\ CO,\ CHOH & \rightleftarrows & C-OH,\ C-OH & \rightleftarrows & \text{(X)}\ CHOH,\ CO \\
C & & C & & C \\
\| & & \| & & \| \\
H_3C-C-CH_3 & & H_3C-C-CH_3 & & H_3C-C-CH_3
\end{array}
$$

il quale, poi, subisce l'idrolisi fra gli atomi di carbonio 3 e 4, più rapidamente delle altre forme, fornendo l'acido. Questo secondo meccanismo sarebbe in accordo con la mobilità della molecola dei terpeni.

## PARTE SPERIMENTALE

### Azione degli alcali diluiti sopra il tribromo-tetraidrocarvone.

*Acido α-β-diossi-citronellico.* — In un primo saggio si erano messi a reagire insieme il chetone alogenato e idrato sodico in soluzione acquosa al 2,5 %, nella proporzione di una mol. del primo e tre del secondo. Ma avendo osservato che dopo alcune ore la soluzione diveniva neutra, mentre ancora rimeneva inalterato $^1/_4$ del peso del tribromuro si modificarono le condizioni come segue:

gr. 17,4 (1 mol.) di tribromo-tetraidrocarvone, ben polverizzati, si uniscono a una soluzione acquosa al 2,5 % di gr. 7,2 (4 mol.) di idrato sodico, e il tutto si tiene ln un agitatore per circa 30 ore. Il tribromuro si discioglie totalmente, e la soluzione diviene neutra. Questa si concentra a b. m. sino a che comincia a cristallizzare; allora con il raffreddamento si separa quasi tutto il prodotto della reazione; il rimanente si ricava da una nuova concentrazione delle madri, nelle quali rimane bromuro di sodio. Il prodotto, che ammonta a circa gr. 10, si presenta in lamelle bianche splendenti. Si può far cristal-

lizzare dall'acqua, in cui è solubile a freddo circa 8 %; è solubile nell'alcool bollente. Scolora rapidamente il permanganato. Riscaldato a secco, intorno a 185° diviene quasi fluido; fonde a una temperatura assai superiore, decomponendosi, come più sotto si dirà.

A 100° non perde di peso. Bruciati con acido solforico:

I gr. 0,2172 dànno gr. 0,0696 $Na_2SO_4$

II gr. 0,1175 » » 0,0377 »

Calcolato per $C_{10}H_{17}O_4Na$: Na %: 10,27

Trovato: Na %: I 10,38; II 10,40.

Questo composto si forma quantitativamente. Il tribromo-tetraidrocarvone viene decomposto in modo analogo anche dall' idrato di potassio. Solamente, si forma un sale assai solubile, che si purifica in modo disagevole.

L'acido corrispondente al sale $C_{10}H_{17}O_4Na$ è liquido e trattiene tenacemente l'acqua, per cui l'esatta sua composizione si è fissata con l'analisi del

*Sale d'argento.* — Questo si prepara puro per l'analisi, mescolando a freddo la soluzione acquosa diluita del sale di sodio con una di nitrato d'argento. Se le soluzioni sono abbastanza diluite, il sale d'argento si depone lentamente in gruppi di foglioline incolori splendenti. Si raccoglie e si lava bene con acqua, in cui non è troppo solubile a freddo. Si scioglie a caldo nell'acqua, ma in parte si decompone. Seccato su acido solforico dà all'analisi:

I sostanza gr. 0,2324; $CO_2$ gr. 0,3324; $H_2O$ gr. 0,1162; Ag gr. 0,0815:

II » » 0,1872; » » 0,2673; » » 0,0935

Donde % Trovato I: C 39.00; H 5,55; Ag 35,07.

» II: C 38,94; H 5,54.

$C_{10}H_{17}O_4Ag$ Calcolato: C 38,82; H 5,55; Ag 34,91.

*Sale baritico.* — Si può ottenere, oltre che dal sale sodico per doppia decomposizione, anche per azione dell'idrato di bario al 2,5 % sul tribromo-tetraidrocarvone. Cristallizza dall'acqua bollente, in foglioline lucenti. Contiene acqua di cristallizzazione; difatti, analizzato dopo essiccamento all'aria, si ha:

Gr. 0,2272 dànno gr. 0,0778 $CO_3Ba$

| Calcolato per $(C_{10}H_{17}O_4)_2Ba+2H_2O$ | Trovato % |
|---|---|
| Ba 23,86 | Ba 23,83 |

e dopo disseccamento a 100°:

gr. 0,2383 dànno gr. 0,0873 di $BaCO_3$

| Calcolato per $(C_{10}H_{17}O_4)_2Ba$ | Trovato % |
|---|---|
| Ba 25,45 | Ba 25,61 |

*Sale* $C_{10}H_{17}O_4Na + C_{10}H_{18}O_4$. — In un tentativo di eterificazione dell'acido $C_{10}H_{18}O_4$, se ne trattò il saie sodico in soluzione, con la quantità equimolecolare di solfato dimetilico. Si formò una sostanza in scagliette bianche lucenti, saponose al tatto, contenenti sodio e di reazione acida, Purificata per cristallizzazione dall'acqua bollente fonde nettamente a 155°. Dal quantitativo di sodio sembra trattarsi dell'unione di una molecola del sale con una dell'acido libero:

Sostanza (disseccata a 110°) gr. 0,1206: $Na_2SO_4$ gr. 0,0196

| Calcolato per $C_{10}H_{18}O_4 + C_{10}H_{17}O_4Na$ | Trovato % |
|---|---|
| Na 5,40 | Na 5,26 |

---

Nella preparazione del tribromo-tetraidrocarvone. oltre a una parte solida costituita da questo, si ha una parte liquida. Essa, trattata con idrato sodico, fornisce una notevole quantità del sale $C_{10}H_{17}O_4Na$ e, insieme, altre sostanze. Fra queste se ne è isolata una che cristallizza dall'alcool diluito in lunghi aghi bianchi lucenti, p. f. 76°:

Sostanza gr. 0,1125; $CO_2$ gr. 0.3814; $H_2O$ gr. 0,1441

| Calcolato per $C_{10}H_{14}O_2$ | Trovato |
|---|---|
| C 72,22 | C 72,18 |
| H 8,51 | H 8,67 |

Possiede odore fenolico; la sua soluzione acquosa si colora, con cloruro ferrico, in nero-violaceo; precipita con acido carbonico dalle soluzioni alcaline; volatile con il vapor d'acqua.

### Ossidazione dell'acido $C_{10}H_{18}O_4$.

*Metileptenone.* — Per l'indagine della costituzione dell' acido si cominciò con l' ossidarlo. A tal uopo gr. 2 (1 mol.) del sale sodico si sciolsero in pochi cc. di acido acetico al 50 %; si aggiunsero gr. 2,5 (un at. di O) di biossido di piombo, riscaldando leggermente. Si notò sviluppo di acido carbonico. Facendo passare il vapore di acqua nel miscuglio, distillò un olio incoloro di grato odore di banana, alquanto solubile nell'acqua. Ciò che non passò con il vapore d'acqua conteneva ancora dell'acido $C_{10}H_{18}O_4$ rimasto inalterato. La parte volatile, sciolta in acqua e alcool, fu trattata con acetato di semicarbazide. Si formò subito un precipitato di foglioline incolore.

Lo stesso fornì l'acqua distillata insieme con l'olio. Il semicarbazone cristallizzato dall'acqua bollente o da un miscuglio di etere di petrolio e benzolo, fonde a circa 135°.

I gr. 0,1210; $CO_2$ gr. 0,2614; $H_2O$ gr. 0,1020

II gr. 0,0654; N cc 12,7 a 13°,2 ed a 761 mm.

| | Trovato % | Calcolato per $C_9H_{17}ON_3$ |
|---|---|---|
| C | 58,91 | 58,92 |
| H | 9,36 | 9,37 |
| N | 23,20 | 22,98 |

Da questi dati si dedusse per l'olio la composizione $C_8H_{14}O$; ed essa, insieme con i caratteri del semicarbazone, lo fece riconoscere come metileptenone. A ogni modo, si preparò un campione di quest'ultima sostanza dall'anidride cineolica, e il confronto levò ogni dubbio.

### Decomposizione per mezzo del calore del sale $C_{10}H_{17}O_4Na$.

*Metileptenone.* — Gr. 0,5 del sale perfettamente disseccato si riscaldano in un palloncino sulla fiamma nuda. Il sale fonde decomponendosi rapidamente. Fra altro si raccolgono g. 0,27 di un olio fragrante, da cui si ottengono gr. 0,38 del semicarbazone del metileptenone. Il rendimento di questo chetone è, quindi, quantitativo.

### Riduzione dell'acido $C_{10}H_{18}O_4$.

Gr. 2 del sale $C_{10}H_{17}O_4Na$ si sciolgono in circa cc. 50 di acqua; si aggiunge qualche centigr. di nero di platino, preparato di recente, e si agita tutto in presenza d'idrogeno. Questo viene assorbito per poco più di 220 cc. a 25° e 764 mm., cioè circa nella quantità di una molecola. Fatto deporre il nero di platino, si filtra e si concentra la soluzione sino a $^1/_3$. Con il raffreddamenzo si depongono ciuffi di aghi appiattiti bianchi. Il composto, a differenza da quello donde deriva, è assai stabile al permanganato; è meno solubile nell'acqua a freddo; non rammollisce, anche se riscaldato alla temperatura di 220°.

Disseccato a 100°, dà all'analisi:

gr. 0,2394; $SO_4Na_2$ 0,0755.

| | Trovato % | Calcolato per $C_{10}H_{19}O_4Na$ |
|---|---|---|
| Na | 10,24 | 10,18 |

Il *sale d'argento* che si ottiene dal sale sodico, per doppia decomposizione, è in lamine bianco-splendenti; solubile nell'acqua bollente; abbastanza stabile alla luce.

Disseccato su acido solforico, fu analizzato:
gr. 0.1793; gr. 0,2552 $CO_2$; 0,0995 $H_2O$; 0,0620 Ag

| | Trovato % | Calcolato per $C_{10}H_{19}O_4Ag$ |
|---|---|---|
| C | 38,81 | 38,57 |
| H | 6.16 | 6,15 |
| Ag | 34,57 | 34,69 |

**Decomposizione per mezzo del calore del sale $C_{10}H_{19}O_4Na$.**

*Metileptanone.* — Questa decomposizione avviene come nel caso del sale $C_{10}H_{17}O_4Na$. Da gr. 0,5 del primo si hanno gr. 0,27 di un olio, il quale si riconosce per metileptanone o isoamilacetone, perchè fornisce un semicarbazone che cristallizza dall'alcool bollente in tavolette incolore e fonde a 158° circa [1].

Ringrazio il laureando in chimica sig. E. Gori per il valido aiuto datomi in questa ricerca.

Firenze, Laboratorio di Chimica Generale, 5 dicembre 1915.

---

## Composti non saturi in chimica organica
## I. Il comportamento del cinnamiliden-acetofenone

**Nota di MICHELE GIUA**

(Giunta il 10 febbraio 1916).

La conoscenza dei composti non saturi in chimica organica è basata precipuamente sulla natura della valenza non solo dei singoli atomi, bensì dei gruppi atomici, i quali hanno la possibilità — ormai ben definita — di esplicare tutto un insieme di valenze variabili. Lo sviluppo di questa parte della storia della chimica è tracciato nelle sue linee generali nel volume di E. v. Meyer [2]; tale in-

[1] Auden, Perkin e Rose, Journ. ch. soc. of London, 75, pag. 909 (1899).
[2] E. v. Meyer: Storia della Chimica, ediz. ital. pp. 344 e segg, Milano, 1915.

tessuto dottrinale ha un interesse grandissimo e senza di esso le nostre conoscenze sarebbero affatto insufficienti. Nulla però ci è dato di conoscere della cosidetta *natura della valenza*, perchè questo problema, sebbene additato da lungo tempo, come tanti altri della scienza, non sarà mai risolto. Un tema d'indagine proficuo sarà quindi quello di stabilire i limiti di tale problema, che abbraccia un campo vastissimo di ricerche ed ha al suo attivo un cinquantennio di storia, da cui emergono i nomi di Cannizzaro, Kekulé, Frankland, Kolbe e altri grandi.

Sui composti non saturi in chimica organica dominano oggi due correnti. Una prima, che dirò *statica*, ha il suo fulcro nella teoria delle valenze parziali di J. Thiele, la quale, integrata e corretta dalla sua accezione primigenia, è stata di largo sussidio per pregevoli ricerche. I « sistemi coniugati » di Thiele, che comprendono il doppio legame, non indicano una saturazione completa delle valenze degli atomi; a questi spettano *gradi di libertà* o *valenze parziali*, che hanno trovato una rappresentazione felice nelle linee punteggiate, il cui uso è ora comune. La seconda corrente, che chiamerò *dinamica*, più notevole e forse di maggiore portata per l'avvenire della prima, è quella basata sulla natura cosidetta negativa dei gruppi atomici (¹). Con A. v. Baeyer (²), W. Markwald, (³) F. Henrich (⁴) e soprattutto recentemente D. Vorländer (⁵), questa ha acquistato un posto preminente ed ha senza dubbio un valore euristico di prim'ordine.

E' mio intendimento di sottoporre a una revisione critica le singole teorie esposte per chiarire il comportamento dei composti non saturi in chimica organica e, nel contempo, di indagare con ricerche sperimentali appropriate, quale sia la via per giungere, in alcuni casi, ad un accordo fra teoria e risultato sperimentale. Epperò

(1) Alcuni lineamenti di tale corrente si trovano nello « Theorien der Organischen Chemie » di F. Henrich, pp. 83 e segg. Braunschweig. 1912.

(2) Annalen, *251*, 267 (1889).

(3) Annalen, *279*, 9 (1894); Berichte, *28*, 1501 (1895).

(4) Berichte, *31*. 2103 (1898); *32*, 670 (1899); *33*, 668, 851 (1900).

(5) Cfr. D. Vorländer e collaboratori: Berichte, *27*. 2053 (1894); *33*, 2185 (1900); *34*, 1632 (1901); *36*, 268, 1470, 2339, 3528 (1903); *37*, 1644, 3364 (1904). Annalen, *294*, 298 (1897); *304*, 1 (1899); *320*, 66 (1902); *341*, 1 (1905); *345*, 155, 251 (1906).

tratterò a mano a mano argomenti singoli, e ciò prima di fare alcune considerazioni teoriche sul problema della valenza.

Nella Nota presente studio i sistemi binari del cinnamiliden-acetofenone coll'etere etilico del β-naftolo, coll'azo benzene, coll'α-trinitrotoluene e con l'acenaftene; di questi sistemi, solo quello con l'α-trinitrotolnene mostra l'esistenza d' un composto di addizione molecolare con un punto di fusione ben netto.

Mi è parso inoltre interessante riprendere lo studio dell'azione del bromo su questo stesso chetone, appunto per una irregolarità accennata da H. Staudinger (vedi oltre), irregolarità la quale non concorda affatto con i caratteri essenziali della sostanza.

Il 3-metilbenzalacetofenone, che ho preparato condensando l'aldeide *m*–toluica con l'acetofenone, si comporta pure normalmente col bromo.

### Il comportamento del cinnamiliden-acetofenooe.

Il cinnamiliden-acetofenone, preparato da Scholtz ([1]), ha assunto una certa importanza per le ricerche di D. Vorländer e collaboratori sull'addizione dell'etere sodiomalonico ai composti non saturi ([2]). Si addiziona ad alcuni cloruri inorganici, come il cloruro di antimonio, di stagno, e il cloruro ferrico ([3]) e dà coll'isoamil- e fenil-mercaptano composti molecolari di addizione ([4]). Con l'idrossilamina, oltre alla formazione dell'ossima normale, dà pure una idrossilaminossima ([5]): ridotto con zinco e acido cloridrico in soluzione alcoolica dà l'1-5-bifenilpentanol ([6]) e per l'azione della luce solare si polimerizza, trasformandosi nel dimero $(C_{17}H_{14}O)_2$. ([7])

L'azione del bromo sul cinnamiliden-acetofenone è stata studiata da H. Staudinger. ([8]) Questi fece agire il bromo sul chetone disciolto in cloroformio e ottenne un bibromobiidro-cinnamiliden-acetofenone; per l'azione di quattro atomi di bromo, invece del tetrabromotetrai-

([1]) Berichte, *28*, 1730 (1895).
([2]) Annalen, *345*, 155, 251 (1906).
([3]) Cfr. A. Rosenheim e W. Levy: Berichte, *37*, 3662 (1904).
([4]) Chem. Centralbl, 1905, I, 143.
([5]) Cfr. R. Ciusa: Gazz. *37*, I, 209 (1907).
([6]) Cfr. Sorge: Berichte, *35*, 1066 (1902).
([7]) Cfr. H. Stobbe e C. Rucker: Berichte, *44*, 869, 900 (1911).
([8]) Chem. Centralbl. 1903, II, 444. Cfr. anche Vorländer: Annalen, *341*, 1, (1905).

droderivato ottenne una sostanza fusibile a 129°, che ritenne essere un tribromobiidro-cinnamiliden-acetofenone, insieme a piccole tracce d'un monobroderivato.

Questo strano comportamento non è affatto in relazione colla natura dell'aggruppamento.

$$R-CH=CH-CH=CH-CO-R;$$

per questa ragione, come ho già detto, ho ripreso lo studio dell'azione del bromo su cotesto composto e così ho potuto constatare che in realtà essa è normale. Insieme al bibromuro fusibile a 104°, già preparato da Staudinger, ho ottenuto il tetrabromuro, che si forma facendo agire il bromo sul chetone disciolto nel cloroformio secco. Il tribromuro descritto da Staudinger era certamente una mescolanza di tetrabromuro e di bibromuro e quindi è da cancellare dalla letteratura chimica.

**Tetrabromotetraidro-cinoamiliden-acetofenone.**

Gr. 5.88 di cinnamiliden-acetofenone sciolti in 20 cc. di cloroformio si trattano con gr. 7.2 di bromo sciolti in 10 cc. di cloroformio; questa soluzione si aggiunge a poco a poco, raffreddando con acqua corrente. Evaporando il solvente nel vuoto si ottiene una sostanza giallastra che cristallizza da benzene in aghetti bianchi, fusibili a 176° in un liquido verdognolo, che subito si decompone.

Se la reazione non si modera convenientemente, in modo da impedire un riscaldamento eccessivo, il rendimento è molto basso. perchè si ottiene una sostanza pastosa, che si purifica con difficoltà.

Gr. 0.1854 di sostanza: gr. 0.2130 di Ag Br

Per $C_{17}H_{14}OBr_4$ (553,68): Calcolato Br %: 57,73.

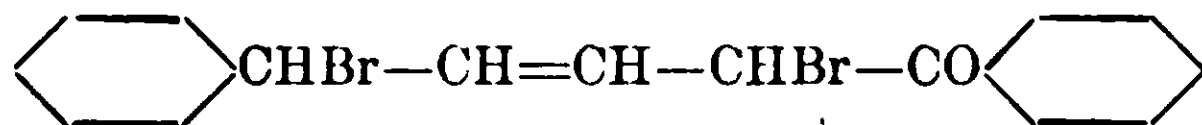
Trovato Br %: 57,42.

La sostanza, trattata con acido solforico concentrato dà, dopo qualche tempo, una lieve colorazione rosea. E' solubile in etere etilico, etere acetico, alcool e acetone.

**Bibromobiidro-cinnamiliden-acetofenooe**

Gr. 13 di cinnamiliden-acetofenone in soluzione di cloroformio (30 cc.) si trattano con gr. 7 (2 at.) di bromo disciolti in 20 cc. di cloroformio. Dopo alcune ore, per evaporazione nel vuoto del solvente, si ottiene una sostanza che cristallizza da etere di petrolio in

aghi leggermente gialli, fusibili a 104°. Questa sostanza fu ottenuta da H. Staudinger (loc. cit.) e corrisponde probabilmente al bibromoderivato seguente:

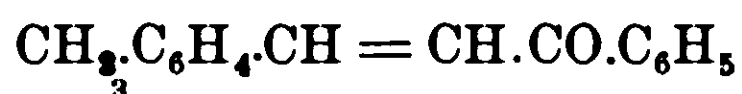
$$C_6H_5—CHBr—CH=CH—CHBr—CO—C_6H_5$$

Con acido solforico conc. dà una colorazione rossa.

Gr. 0.4101 di sostanza dettero gr. 0.3420 di AgBr.

Per $C_{17}H_{14}OBr_2$: Calcolato Br %: 40.59.

Trovato Br %: 41.09.

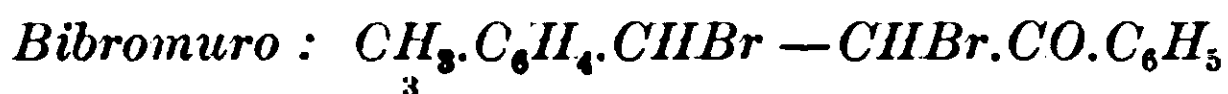
### 3-*Metilbenzalacetofenone*

$$\underset{3}{CH_3}.C_6H_4.CH = CH.CO.C_6H_5$$

Fu ottenuto trattando gr. 20 di aldeide *m*-toluica e gr. 20 di acetofenone disciolti in 200 cc. di alcool con cc. 80 di soluzione al 10 % di idrato sodico. Si separa una sostanza oleosa, che dopo qualque tempo si rapprende in una massa solida. Cristallizza da alcool diluito o da ligroina in aghetti giallo-chiari, fusibili a 68-69°. E' solubile nei solventi organici più comuni; con acido solforico conc. dà una colorazione rosso-arancio.

Gr. 0.1297 di sostanza dettero gr. 0.0669 di $H_2O$ e gr. 0,3997 di $CO_2$.

Per $C_{16}H_{14}O$ (222): Calcolato C %:86,48, H %: 6.30.

Trovato C %:86,10, H %: 5.87.

*Bibromuro :* $\underset{3}{CH_3}.C_6H_4.CHBr — CHBr.CO.C_6H_5$

Per l'aggiunta di due atomi di bromo al metilbenzalacetofenone sopradescritto, in soluzione di cloroformio, si ottiene una sostanza che cristallizza da etere di petrolio in aghetti bianchi fusibili a 127-128°.

Gr. 0.2052 di sostanza dettero gr. 0.1962 di Ag Br.

Per $C_{16}H_{14}OBr_2$: Calcolato Br %: 41.86.

Trovato Br %: 41.14.

La sostanza è molto solubile in benzene, etere di petrolio, etere etilico e acetone; solubile in alcool. Con acido solforico conc. dà una lieve colorazione gialla.

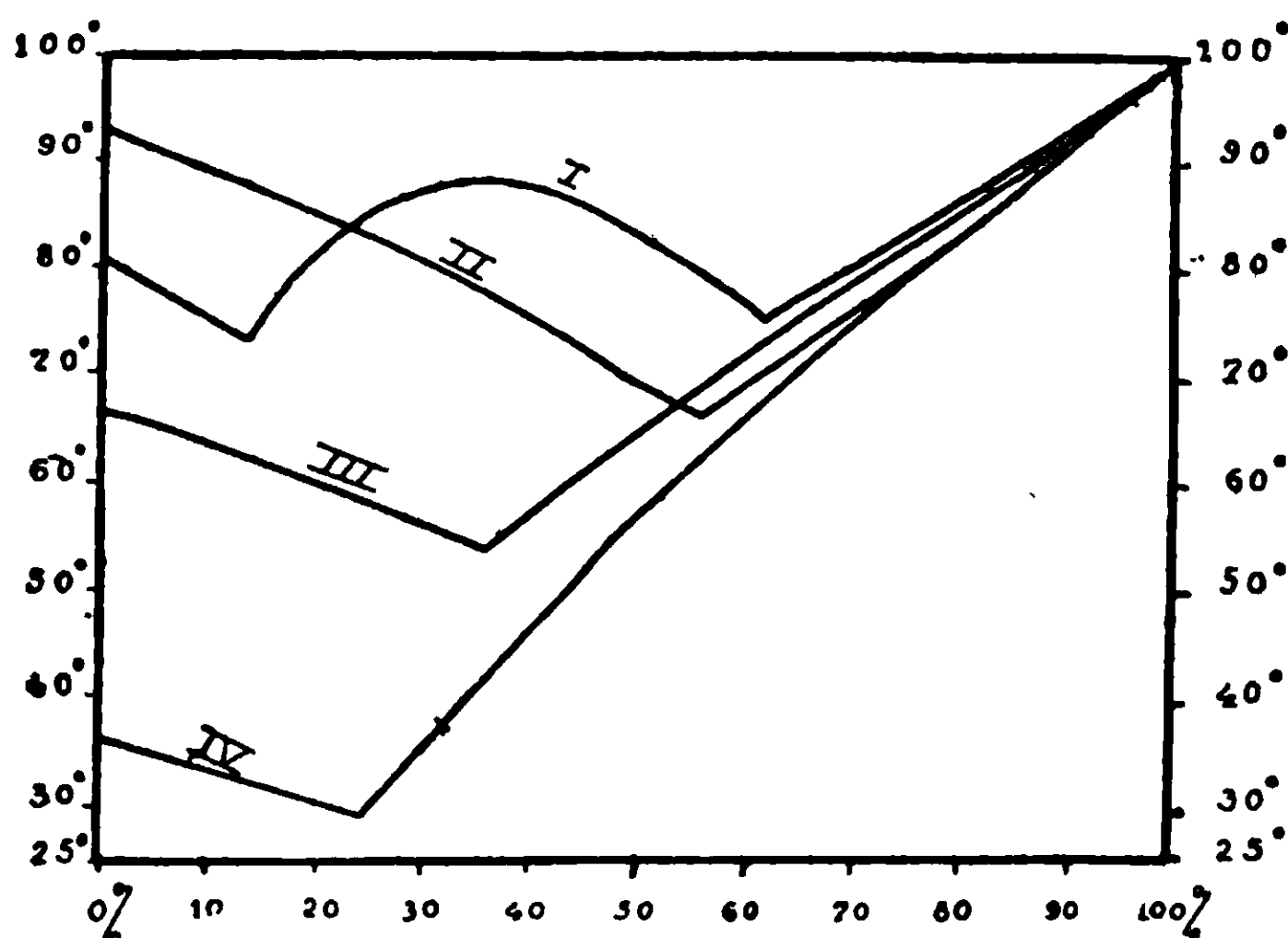
## Sistemi binari col cinnamilidea-acetofenone.

*Sistema cinnamiliden-acetofenone-α-trinitrotoluene.*

FIGURA I.

| Quantità di cinnamilidenacetofenone | Quantità di trinitrotoluene | $^0/_0$ in peso di cinnam. | $^0/_0$ in peso di trinitrot. | Inizio della solidificaz. | Temperature eutettiche |
|---|---|---|---|---|---|
| gr. 10,340 | 0 | 100 | 0 | 100° | — |
| » » | gr. 1,4030 | 88,06 | 11,94 | 91,4 | — |
| » » | » 2,7540 | 78,97 | 21,03 | 84,6 | — |
| » » | » 4,3750 | 70,14 | 29,86 | 79,3 | 75°,2 |
| » » | » 8,1402 | 55,96 | 44,04 | 79,2 | 75 |
| » » | » 10,0608 | 50,69 | 49,31 | 81,6 | — |
| » » | » 12,2770 | 45,72 | 54.28 | 85 | — |
| » » | » 16,0200 | 39,23 | 60,77 | 87 | — |
| | | | | | — |
| 0 | gr. 13,2746 | 0 | 100 | 80,6 | — |
| gr. 0,7976 | » » | 5.66 | 94,34 | 77,- | — |
| » 1,5036 | » » | 10,17 | 89,83 | 75,7 | 73,3 |
| » 2,0496 | » » | 13,37 | 86,63 | 73,2 | — |
| » 3,0846 | » » | 18,85 | 81,15 | 81,5 | — |
| » 4,2046 | » » | 24,05 | 75,95 | 85,- | — |
| » 5,5686 | » » | 29,55 | 70,45 | 86.7 | — |
| » 6,9386 | » » | 34,32 | 65,68 | 87,5 | — |

Dall'andamento della curva di equilibrio fra il cinnamiliden-acetofenone e l'α-trinitrotoluene si deduce la formazione di un composto di addizione (p. f. 87° 5) fra 2 molecole del nitrocomposto e 1 molecola del chetone. Epperò si calcola 34.02 $^0/_0$ di cinnamiliden-acetofenone e 65.98 $^0/_0$ di α-trinitrotoluene.

Detto composto si ottiene in lamelle lucenti, colorate in giallo oscuro, cristallizzando da alcool miscele fuse dei due componenti

nel rapporto sopraindicato. Con acetone e ammoniaca il composto dà una colorazione rosso-oscura.

Il cinnamiliden-acetofenone, come ha notato Vorländer ([1]) forma pure un composto di addizione con due molecole di acido picrico.

*Sistema cinnamilidenacetofenone - acenaftene.*

FIGURA II.

| Quantità di cinnamilidenacetofenone | Quantità di acenaftene | % in peso di cinnam. | % in peso di acenaftene | Inizio della solidificaz. | Temperatura eutettica |
|---|---|---|---|---|---|
| gr. 10,0950 | 0 | 100 | 0 | 100° | — |
| » » | gr. 1,344 | 88,24 | 11,76 | 88,7 | — |
| » » | » 3,484 | 74,33 | 25,67 | 78,8 | — |
| » » | » 6,014 | 62,67 | 37.33 | 68,3 | 67°,1 |
| » » | » 9,462 | 51,63 | 48,37 | 67,8 | 67 ,1 |
| » » | » 11,567 | 46,59 | 53,41 | 70,8 | 66 ,6 |
| 0 | gr. 10,3600 | 0 | 100 | 92,5 | — |
| gr. 1,202 | » » | 10,39 | 89,61 | 88,9 | — |
| » 2,229 | » » | 18,12 | 81,88 | 86,1 | — |
| » 3,262 | » » | 20,96 | 79,04 | 83.4 | — |
| » 4,566 | » » | 30,60 | 69,40 | 80,5 | — |
| » 5,066 | » » | 43,79 | 56,21 | 73,2 | 66 |

([1]) D. Vorländer: Annalen, *341*, (1905).

Il cinnamiliden-acetofenone non forma con l' acenaftene nessun composto di addizione. La curva di equilibrio mostra l'esistenza di un eutettico alla temperatura di circa 67°.

*Sistema cinnamilidenacetofenone - azobenzene.*

FIGURA III.

| Quantità di cinnamilidenacetofenone | Quantità di azobenzene | °/o in peso di cinuamil. | °/o in peso di azobenzene | Inizio della solidificaz. | Temperatura eutettica |
|---|---|---|---|---|---|
| gr. 10,1300 | 0 | 100 | 0 | 100° | — |
| » » | gr. 1,480 | 87,26 | 12,74 | 89,7 | — |
| » » | » 3.665 | 73,13 | 26 87 | 81 | — |
| » » | » 7,620 | 57,08 | 42,92 | 69,3 | 55°,1 |
| » » | » 8,976 | 53,02 | 46,98 | 65,6 | 54 ,8 |
| » » | » 11,066 | 47,80 | 52,20 | 62,5 | 55 ,5 |
| » 4,3557 | » 9,1792 | 32,18 | 67.82 | 54,5 | 55 ,5 |
| » 6,2910 | » » | 40,66 | 59,34 | 56,5 | 55 ,5 |
| » 7,8650 | » » | 46,14 | 53,86 | 61 | 54 ,8 |
| 0 | » 11,7207 | 0 | 100 | 67° | — |
| » 0,9364 | » » | 7,39 | 92,61 | 64,8 | — |
| » 2 0936 | » » | 15,15 | 84,85 | 61,2 | — |
| » 3,5260 | » » | 23,18 | 76,82 | 57,9 | 55 |

La curva di equilibrio fra il cinnamiliden-acetofenone e l' azobenzene indica l'esistenza d'un eutettico alla temperatura di circa 55°; non si ha però accenno alla formazione di nessun composto di addizione.

*Sistema cinnamilidenacetofenone - etere etilico del β naftolo*

FIGURA IV.

| Quantità di cinnamilidenacetofenone | Quantità di etere etilico del β-naftol | % in peso di cinnam. | % in peso di etere etilico del β-naftol | Inizio della solidificaz. | Temperatura eutettica |
|---|---|---|---|---|---|
| gr. 7,3040 | 0 | 100 | 0 | 100° | — |
| » » | gr. 0,8052 | 90 ,08 | 9,92 | 90,5 | — |
| » » | » 2,2666 | 76 ,32 | 23,68 | 80,7 | — |
| » » | » 2,9760 | 71 ,05 | 28,95 | 76,5 | — |
| » » | » 5,0230 | 59 ,26 | 40,74 | 67,3 | — |
| » » | » 6,9930 | 51 ,09 | 48,91 | 59 | 29°,5 |
| 0 | » 11,1322 | 0 | 100 | 36 | — |
| » 0,3520 | » » | 3 ,06 | 96,94 | 35 | — |
| » 0,7260 | » » | 6 ,12 | 93.88 | 33 | — |
| » 2,7370 | » » | 20 ,05 | 79,95 | 29 | 28,5 |
| » 4,0980 | » » | 26 ,90 | 73,10 | 29.5 | 29,5 |
| » 6,4566 | » » | 36 ,70 | 63,30 | 40 | 29,8 |
| » 7,4680 | » » | 40 ,15 | 59,85 | 43,5 | 29,5 |
| » 9,3086 | » » | 45 ,53 | 54,47 | 57,5 | 29,5 |

Il cinnamiliden-acetofenone non si addiziona all'etere etilico del -naftolo; l'eutettico fra detti componenti, che l'andamento della curva di equilibrio svela, fonde a 29° 5.

Roma — Laboratorio chimico della Sanità Pubblica.

# Influenza della temperatura sulla conducibilità elettrica di alcuni acidi deboli.

## Nota di E. OLIVERI-MANDALA'.

(Giunta il 10 marzo 1916).

Le misure della conducibilità elettrica degli elettroliti in soluzione acquosa sono state eseguite per lo più a temperature fisse. Le prime determinazioni furono in speciale modo dirette alla verifica sperimentale della legge della diluizione di Ostwald, mentre si cercavano di coordinare i risultati numerici delle costanti di dissociazione elettrolitica, nell'intento di scoprire delle relazioni fra le grandezze delle costanti stesse e la costituzione chimica dell'elettrolita.

E' ben vero che anche in quell'epoca il Kohlrausch occupandosi insieme con Grotrian dell'effetto della temperatura sulla conducibilità elettrica degli elettroliti ne dedusse la legge che la conducibilità è una funzione parabolica della temperatura; ma solamente in questi ultimi anni è stato intrapreso uno studio sistematico sulla variazione della conducibilità con la temperatura da Jones e dai suoi scolari.

Il problema presenta uno speciale interesse quando si consideri che da queste misure si può calcolare, applicando la nota formula di van't Hoff degli equilibri chimici, il calore di ionizzazione di un elettrolita ([1]) e che a questi studi si riannodano due teorie cosi diverse fra di loro: quella di Jones sull'idratazione degli ioni e delle molecole e quelle di Hantzsch sull'isomeria di ionizzazione.

I primi lavori che si occupano dell'effetto della temperatura sulla conducibilità elettrica degli elettroliti in soluzione acquosa sono dovuti, come sopra è stato detto, a Kohlrausch e Grotrian ([2]), i quali dimostrarono che la conducibilità molecolare è una funzione parabolica della temperatura ed applicarono l'ordinaria equazione della parabola

$$\mu t = \mu o (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

([1]) Arrhenius. Zeits. phys. Chem., *4*. 96; 1889.
Arrhenius. Zeits. phys. Chem., *9*, 339; 1892.
([2]) Poggg. Ann., *154*, 224; 1875.

In questa formula $\mu t$ ed $\mu o$ indicano le conducibilità molecolari dell'elettrolita alle rispettive temperature di $t^0$ e $0^0$, ed $\alpha$ e $\beta$ due eostanti che dipendono dalla natura della sostanza. Dello stesso argomento si occuparono in seguito Arrhenius (1), Kramhals (2), Jahn e Sohröder (3) ed uno studio più esteso fu in seguito fatto da Schaller (4) e da Euler (5), il quale ultimo dedusse per gli acidi organici da lui sperimentati fra le temperature di 0-50° la seguente formula d'interpolazione:

$$\lambda = a + bt - et^2$$

Un ricco materiale di misure, diligentemente eseguite da Jones assieme ad altri collaboratori con elettroliti di diversa natura chimica, trovasi pubblicato nell'American Chemical Journal (6). I risultati sperimentali di queste ricerche possono brevemente riassumersi cosi:

Il coefficiente di temperatura della conducibilità elettrica è differente pei sali e per gli acidi. Per i primi aumenta col crescere della temperatura, diminuisce per i secondi. Gli acidi organici deboli, non idratati, hanno un coefficiente di temperatura, il quale cresce rapidamente con la diluizione e decresce con l'aumentare della temperatura. Per gli acidi che sono idratati allora il coefficiente di temperatura è considerevolmente più grande. I coefficienti percentuali di temperatura sono in generale molto piccoli e dello stesso ordine di grandezza. Essi decrescono lentamente col crescere della temperatura e della diluizione. Fanno eccezione gli amminoacidi od elettroliti anfoteri, i quali presentano un grande coefficiente percentuale di temperatura: per queste sostanze la conducibilità elettrica non è una funzione parabolica della temperatura, ma cresce rapidamente più di quanto lo richieda la legge. Inoltre i coefficienti di temperatura crescono con l'aumentare della temperatura. Secondo Jones la causa probabile di questa deviazione alla regola generale è da ricercarsi nella formazione di sali interni.

(1) loc. cit.
(2) Zeits. phys. Chem., *5*. 250; 1890.
(3) Zeits. phys. Chem., *16*, 72; 1895.
(4) Zeits. phys. Chem., *25*, 494.
(5) Zeits. phys. Chom., *21*, 257.
(6) Iones e West, Jacobson, Clover, White, Wiuston, Hosford, Wightmann, Howarol, Springer, Schaeffer. Vol. 34, 40, 43. 44, 46, 48 e 49, anni 1905-1918.

Oltre agli elettrolidi anfoteri, altre sostanze mostrano delle irregolarità. Baur ([1]) dalle misure di conducibilità elettrica eseguite sulla nitrourèa, sul nitrometano, l'amido tetrazolo e la benzolsolfonitramina alle temperature comprese fra 0° e 40°, calcolò le rispettive costanti di dissociazione, i cui valori crescono sensibilmente con l'aumentare della temperatura; e ciò in contrapposto al comportamento dei carboacidi, di costituzione non dubbia, la cui ionizzazione diminuisce col crescere della temperatura. Poichè gli acidi ossigenati non presentano tale fenomeno, la determinazione della costante di ionizzazione a varie temperature, può servire, secondo Baur, come mezzo d'indagine fisico-chimica per stabilire se in un elettrolita di natura acida, l'idrogeno è legato all'atomo di azoto od all'atomo di ossigeno.

Altre anomalie della stessa natura di quelle osservate da Baur furono riscontrate da Hantzsch in alcuni elettroliti deboli che presentano il fenomeno della isomeria di ionizzazione, cioè una differenza di costituzione chimica fra la parte non ionizzata e quella ionizzata.

L'acido violurico ed altri ossimidochetoni, alcune nitramine e nitrosamine, mostrano una conducibilità elettrica la quale aumenta in maniera anormale con la temperatura; talchè risultano molto grandi i valori percentuali dei coofficienti di temperatura. Lo stesso comportamento fu in seguito osservato dallo stesso Hantzsch nella resorcina, nel paracianofenolo. nell'acido cianurico ed iu altri elettroliti pei quali non può essere invocata l'ipotesi di una isomeria di ionizzazione. Queste ultime esperienze eseguite da Hantzsch con elettroliti nella cui molecola non è contenuto idrogeno acido legato ad atomo di azoto, valsero a dimostrare fallaci i criteri di Baur, il quale credeva di trovare le cause delle anomalie da lui osservate nella costituzione immidica delle sostanze e tolsero ogni valore diagnostico all'ipotesi di Hantzsch, il quale riteneva che solo i pseudo elettroliti potessero presentare tali anomalie.

Or le sostanze esaminate da Hantzsch possono presentare il fenomeno della desmotropia, e pertanto non è improbabile, secondo l'Autore, ricercare in questo fatto la causa delle anomalie. Lo stesso criterio mi fu di guida nell'interpretazione delle esperienze da me

([1]) Zeits. phys. Chem., *23*.

fatte sulla conducibilità elettrica del tetrazolo a varie temperature; del quale ho determinati, assieme all'ammide ed al bis-tetrazolo, i coefficienti di temperatura ([1]): L'aumento del grado di dissociazione del tetrazolo e dell'ammide con la temperatura, come anche quello delle rispettive costanti di dissociazione è stato da me spiegato con l'ipotesi che in soluzione esistono ambedue le forme desmotrope in equilibrio fra di loro; ipotesi tanto più giustificata in questo caso, in quanto che per via chimica si era dimostrato come non dubbio nel nucleo del tetrazolo il fenomeno della desmotropia.

Ai criteri di Hantzsch furono mosse delle critiche specialmente da Euler ([2]) e da Lunden ([3]), i quali fecero osservare che vi sono elettroliti deboli di costituzione non dubbia che presentano un coefficiente percentuale di temperatura molto elevato; talchè sembra che le anomalie riscontrate (aumento della costante d'ionizzazione con la temperatura) siano una caratteristica degli elettroliti deboli.

Poichè una tale proprietà delle sostanze debolmente ionizzate non è stata verificata che in base ad un numero molto esiguo di esperienze, io ho creduto interessante di estendere queste ricerche ad altri elettroliti deboli (ammidi, acidi idrossammici, ecc.) per i quali è anche possibile l'esistenza in soluzione di forme desmotrope. Ho voluto anche studiare in questo senso altri derivati del tetrazolo e dell'osotriazolo, i quali hanno libero od un carbossile od un atomo d'idrogeno immidico o tutti e due insieme per vedere, se si debba attribuire alla presenza del gruppo immidico piuttosto che alla peculiare caratteristica di questi anelli eterociclici azotati la ragione di tali anomalie.

## PARTE SPERIMENTALE.

Le seguenti misure sono state eseguite col noto apparecchio di Ostwald. L'acqua adoperata in queste ricerche aveva la conducibilità specifica di 0,0000031 a 25°, ed è stata ottenuta per distillazione dall'acqua distillata ordinaria dapprima sopra acido solforico e permangato potassico, e poi sopra idrato di bario. L'apparecchio per la

([1]) Gazz. chim. ital., *44*, II, 175; 1914.
Gazz. chim. ital. *45*, I, 303; 1915.
([2]) Berichte, *39*, 1607; 1906.
([3]) Zeits. phys. chem., *54*, 532; 1906.

distillazione dell'acqua era conforme a quello ideato da H. Jones ed E. Machay ([1]). La forma della cellula usata è quella consigliata da Kohirausch ([2]) per i liquidi cattivi conduttori ed era munita di un termometro. La costante *c* dell'apparecchio è stata determinata impiegando una soluzione $^1/_{50}$ n. di cloruro potassico e misurandone la conducibilità specifica a quelle stesse temperature che mi sono servite nelle esperienze. I valori delle costanti *c* alle varie temperature risultano:

| t = | 0° | 10° | 20° | 30° | 40° |
|---|---|---|---|---|---|
| c = | 0,25580 | 0.25523 | 0,25385 | 0,25198 | 0,24885 |

### *Acido azotidrico*

### $N_3H$

La costante di dissociazione dell'acido azotidrico è stata determinata da West ([3]) a 25° e da Hantzsch a 0° ed a 25° ([4]). A quest'ultima temperatura la costante ha un valore doppio che a 0°. Poichè la sostanza viene lentamente decomposta dagli elettrodi di platino tanto più facilmente, quanto più elevata è la temperatura, ho creduto necessario fare delle misure a temperature intermedie in modo d'avere dei risultati più attendibili per il calcolo del coefficiente percentuale di temperatura. In queste esperienze ho potuto constatare che i risultati non vengono affatto infirmati quando si ha cura di eseguire le misure rapidamente.

L'acido azotidrico è stato preparato decomponendo con acido solforico diluito l'azoturo sodico commerciale ([5]). Indi si distilla la soluzione acquosa e si raccoglie l'acido in acqua pura, tralasciando le prime e le ultime porzioni del distillato.

Con *v* indico i litri in cui è sciolta la grammimolecola, con $\mu_1$ ed $\mu_2$ le conducibilità molecolari ottenute in due esperienze indipendenti, con $\mu$ il valore medio, con *t* la temperatura ed *x* il grado di ionizzazione.

([1]) Zeits. phys. chem., *22*, 337; 1897.
([2]) V. Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig. 1898, pag. 14, fig. 2.
([3]) Journ. chem. Soc., *77*, 705; 1900.
([4]) Berichte, *32*, 3072; 1899.
([5]) Fabbrica: Raschig am Rhein.

$t = 0^0$

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | x |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 3,15 | 3,18 | 3,17 | 0,0125 |
| 40 | 4,51 | 4,50 | 4,50 | 0,0177 |
| 80 | 6,05 | 5,96 | 6,01 | 0,0237 |
| | | $t = 5^0$ | | |
| 20 | 3.89 | 3,93 | 3,91 | 0,0138 |
| 40 | 5,41 | 5,40 | 5,41 | 0,0191 |
| 80 | 7,04 | 6,95 | 7,00 | 0,0247 |
| | | $t = 10^0$ | | |
| 20 | 4,46 | 4,57 | 4,52 | 0,0104 |
| 40 | 6.22 | 6,23 | 6,23 | 0,0199 |
| 80 | 8,45 | 8,36 | 8,40 | 0,0269 |
| | | $t = 15^0$ | | |
| 20 | 5,20 | 5,29 | 5,24 | 0,0153 |
| 40 | 7,13 | 7,17 | 7,15 | 0,0206 |
| 80 | 9,60 | 9,51 | 9,56 | 0,0280 |
| | | $t = 20^0$ | | |
| 20 | 6,21 | 6,16 | 6,18 | 0,0167 |
| 40 | 8,10 | 8,10 | 8,10 | 0,0218 |
| 80 | 10,41 | 10,50 | 10,56 | 0,0282 |

*Coefficiente unitario di temperatura*

$$\frac{\mu t_1 - \mu t}{t_1 - t}$$

| v | 0-5° | 5-10° | 10-15° | 15-20° |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 0,150 | 0,122 | 0,144 | 0,190 |
| 40 | 0,182 | 0,164 | 0,184 | 0,190 |
| 80 | 0,200 | 0,154 | 0,232 | 0,200 |

*Coefficente percentuale di temperatura*

$$\frac{\mu t_1 - \mu t}{t_1 - t} \cdot \frac{100}{\mu t}$$

| v | 0-5° | 5-10° | 10-15° | 15-20° |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 4,73 | 3,12 | 3,18 | 3,63 |
| 40 | 4,04 | 3,03 | 2,95 | 2,65 |
| 80 | 3,32 | 2,02 | 2,76 | 1,90 |

*Conducibilità limite dell'azoturo sodico*

Per ottenere il sale puro si è decomposto l'azoturo sodico commerciale con acido solforico, si è distillato indi l'acido azotidrico e neutralizzata la soluzione acquosa con idrato sodico puro.

Con l'aggiunta di alcool precipita lentamente l'azoturo sodico. Le determinazioni sono state eseguite impiegando soluzioni $^1/_{1000}$ n. I valori limiti delle conducibilità del sale a diverse temperature sono:

| $t =$ | $0^0$ | $5^0$ | $10^0$ | $15^0$ | $20^0$ | $25^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu_\infty =$ | 71,02 | 80,23 | 89,39 | 98,47 | 107,46 | 116,37 |

*Conducibilità limite dell'acido azotidrico.*

Questa è stata calcolata applicando la nota legge di Kohlrausch.

$$\mu_{\infty\,(N_3H)} = \mu_{\infty\,HCl} - \mu_{\infty\,NaCl} + \mu_{\infty\,(N_3Na)}$$

Le differenze $\mu HCl - \mu NaCl$ corrispondenti alle temperature alle quali ho determinato i valori $\mu_\infty$ $(N_3Na)$ sono state calcolate con le seguenti formule d'interpolazione.

$$\mu HCl = 245,4 + 6,06t - 0,00776\, t^2$$
$$\mu NaCl = 63,04 + 2,04t - 0,00823\, t^2$$

dalle quali si ricava:

| t | $\mu$HCl | $\mu$NaCl | HCl — NaCl |
|---|---|---|---|
| $0^0$ | 245,40 | 63,04 | 182,36 |
| $5^0$ | 275,51 | 73,04 | 202,47 |
| $10_0$ | 305,23 | 82,62 | 222,61 |
| $15^0$ | 334,56 | 91,79 | 242,77 |
| $20^0$ | 363,50 | 100,91 | 262.59 |
| $25^0$ | 392,00 | 118,80 | 273,20 |

Le conducibilità limite dell'acido azotidrico risultano quindi:

| $t =$ | $0^0$ | $5^0$ | $10^0$ | $15^0$ | $20^0$ | $25^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu_\infty =$ | 253,38 | 282,70 | 312,00 | 341,24 | 370,05 | 389,57 |

*Costante di dissociazione*

$$\frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)\,v} = K$$

| v | 0° | 5° | 10° | 15° | 20° |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 0,0000080 | 0,0000096 | 0,000010 | 0,000012 | 0,000014 |
| 40 | 0,0000080 | 0,0000092 | 0,000010 | 0,000011 | 0,000012 |
| 80 | 0,0000071 | 0,0000080 | 0,0000091 | 0,0000098 | 0,000010 |

*Acido benzidrossammico* [1]

Quest'acido è stato preparato secondo le indicazioni di A. Jan-renaud [2], per azione cioè dell'idrossilamina sull'etere benzoico in presenza di etilato sodico.

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | x |
|---|---|---|---|---|
| | | t = 1° | | |
| 64 | 1,19 | 1.22 | 1,21 | 0,0050 |
| 128 | 1,72 | 1,70 | 1,71 | 0,0070 |
| | | t = 10° | | |
| 64 | 1,43 | 1,45 | 1,44 | 0,0048 |
| 128 | 1,96 | 1,97 | 1,97 | 0,0066 |
| | | t = 20° | | |
| 64 | 1,58 | 1,65 | 1,62 | 0,0045 |
| 128 | 2,22 | 2,19 | 2,20 | 0,0061 |

Coefficiente unitario di temperatura

| v | 1-10° | 10-20° |
|---|---|---|
| 64 | 0,0255 | 0,0180 |
| 128 | 0,0290 | 0,0230 |

(1) All'acido benzidrossammico sono state assegnate diverse formole di struttura. Waldstein (Ann. der chemie (1), 389 e Tiemann e Krüger (Berichte, *17*, 1889; *24*, 3447) gli attribuiscono la formula ossammica

$$C_6H_5 . CO . NHOH$$

mentre Lossen (Berichte, *16*. 873) preferisce quella ossimmica

$$C_6H_5 . C(OH)NOH.$$

Un'altra formula è stata da me proposta $C_6H_5 . \underset{\diagdown O \diagup}{CH - NOH}$ alcuni anni fa Gazz. chim. ital., *40*, anno 1910. Infine il Werner ammette in soluzione un equilibrio fra la formula ossammica e quella ossi-immidica.

(2) Berichte, *22*, 1272.

Coefficiente percentuale di temperatura

| | | |
|---|---|---|
| 64 | 2,10 | 1,25 |
| 128 | 1,69 | 1,41 |

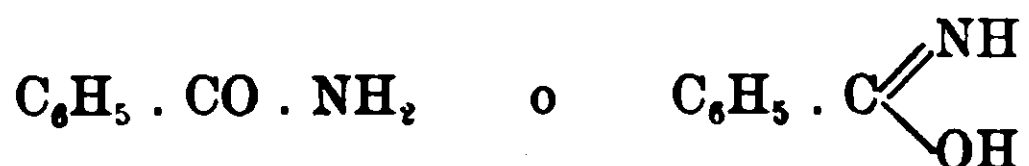
Costante di dissociazione [1]

| v | 1° | 10° | 20° |
|---|---|---|---|
| 64 | 0,00000040 | 0,00000036 | 0,00000032 |
| 128 | 0,00000039 | 0,00000034 | 0,00000030 |

Al di sopra di 20° le soluzioni vengono lentamente decomposte dagli elettrodi di platino.

Ad una stessa temperatura la conducibilità aumenta gradatamente, in contrapposto all'acido azotidrico. E' necessario pertanto eseguire con rapidità le misure.

*Benzamide*

$$C_6H_5 \, . \, CO \, . \, NH_2 \quad \text{o} \quad C_6H_5 \, . \, C \begin{cases} {=}NH \\ {-}OH \end{cases}$$

Fra le ammidi ho esaminata la benzamide, avuto riguardo alle vedute che Titherley [2] ha manifestato per la struttura di questa sostanza. Dalle osservazioni di detto autore sul comportamento del sale sodico della benzamide verso il nitrato di argento, si è condotti all'interessante risultato che nella soluzione alcoolica esistono le due forme: la chetonica e la enolica. Se su quel sale di argento per il quale è dimostrata la struttura immidica $C_6H_5 \, . \, C : NHOAg$ si fanno i tentativi più svariati per ricavarne una sostanza diversa da quella ottenuta dal sale di argento isomero $C_6H_5 \, . \, CO \, . \, NHAg$ e diversa quindi dall'ordinaria benzamide, si ottiene egualmente quest'ultima e nessun indizio si ha della presenza di un isomero.

Tuttavia v'ha ragione di credere che in soluzione acquosa la benzamide esiste nelle due forme desmotrope.

(1) Per il calcolo della costante si sono presi come valori limiti di conducibilità dell'acido, quelli dell'acido cloridrico.

(2) Journ. chem. Soc., *79*, 407 ; 1901.

t = 0°

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | x |
|---|---|---|---|---|
| 64 | 0,605 | 0,626 | 0,616 | 0,0025 |
| | | t = 10° | | |
| 64 | 0,765 | 0,758 | 0,761 | 0,0025 |
| | | t = 20° | | |
| 64 | 1,00 | 0,993 | 0,996 | 0,0027 |
| | | t = 30° | | |
| 64 | 1,32 | 1,281 | 1,301 | 0,0031 |
| | | t = 40° | | |
| 64 | 1,60 | 1,73 | 1,67 | 0,0035 |

Coefficiente unitario di temperatura

| v | 0-10° | 10-20° | 20-30° | 30-40° |
|---|---|---|---|---|
| 64 | 0,0145 | 0,0235 | 0,0305 | 0,0370 |

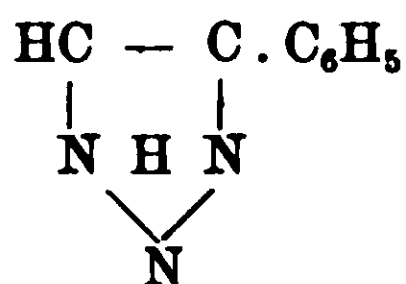
Coefficiente percentuale di temperatura

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 64 | 2,33 | 3,32 | 3,06 | 2,83 |

Costante di dissociazione [1]

| 0° | 10° | 20° | 30° | 40° |
|---|---|---|---|---|
| 0,00000010 | 0,00000010 | 0,00000012 | 0,00000015 | 0,00000020 |

*C-fenilosotriazolo*

```
HC — C . C6H5
|      |
N  H  N
  \  /
   N
```

Il fenilosotriazolo si è preparato seguendo le indicazioni di Oliveri e Coppola [1]. Si è condensato dapprima l'acido fenilpropiolico in soluzione eterea con l'acido azotidrico. L'acido fenilosotriazolcarbonico così ottenuto per riscaldamento perde anidride carbonica e si trasforma nel feniltriazolo.

[1] R. Accad. dei Lincei, XIX, 563: 1910.

$t = 0^0,5$

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | x |
|---|---|---|---|---|
| 256 | 2,30 | 2,45 | 2,33 | 0,0096 |
| | | $t = 10^0$ | | |
| 256 | 3,11 | 3,03 | 3,07 | 0,0102 |
| | | $t = 20^0$ | | |
| 256 | 3,96 | 3,93 | 3,94 | 0,0105 |
| | | $t = 30^0$ | | |
| 256 | 4,88 | 4,95 | 4,91 | 0,0119 |
| | | $t = 40^0$ | | |
| 256 | 5.01 | 4,88 | 5,94 | 0,0127 |

Coefficiente unitario di temperatura

| v | 0-10⁰ | 10-20⁰ | 20-30⁰ | 30-40⁰ |
|---|---|---|---|---|
| 256 | 0,074 | 0,087 | 0,097 | 0,103 |

Coefficiente percentuale di temperatura

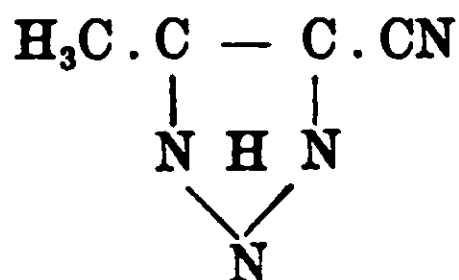
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 256 | 3,17 | 2,83 | 2,46 | 2,10 |

Costante di dissociazione [1]

| 0⁰,5 | 10⁰ | 20⁰ | 30⁰ | 40⁰ |
|---|---|---|---|---|
| 0,00000025 | 0,00000041 | 0,00000048 | 0,00000056 | 0,00000064 |

*C-metil-ciano-osotriazolo* [2]

```
H3C . C — C . CN
      |     |
      N  H  N
       \   /
         N
```

$t = 0^0$

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|
| 120 | 1,46 | 1,37 | 1,42 | 0,0058 |

**Nota pag. 7.**

**[2] La sostanza esistente in laboratorio era stata ottenuta anni fa da Peratoner ed Azzarello dall'azione del diazometano sui cianogeno. Ricristallizzata dal benzolo fonde a 83-84⁰.**

| | | t = 10° | | |
|---|---|---|---|---|
| 120 | 2,43 | 2.35 | 2,39 | 0,0079 |
| | | t = 15° | | |
| 120 | 2,86 | 2,75 | 2,81 | 0,0085 |
| | | t = 20° | | |
| 120 | 3,20 | 3,25 | 3,22 | 0,0090 |
| | | t = 25° | | |
| 120 | 4,00 | 3,97 | 3,98 | 0,0103 |
| | | t = 30° | | |
| 120 | 4,57 | 4,58 | 4,58 | 0,0111 |
| | | t = 40° | | |
| 120 | 5,96 | 5,84 | 5,91 | 0,0126 |

Coefficiente unitario di temperatura

| 0-10° | 10-20° | 20-30° | 30-40° |
|---|---|---|---|
| 0,097 | 0,083 | 0,136 | 0,133 |

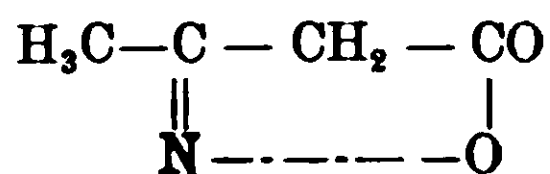
Coefficiente percentuale di temperatura

| 6,83 | 3,47 | 4,22 | 3,00 |
|---|---|---|---|

Costante di dissociazione (1)

$K_0 = 0.00000030$
$K_{10^0} = 0,00000056$
$K_{15^0} = 0,00000064$
$K_{20^0} = 0,00000074$
$K_{25^0} = 0,0000010$
$K_{30^0} = 0,0000011$
$K_{40^0} = 0,0000015$

*γ-metil-isoxazolone*

$$\begin{array}{l} H_3C—C — CH_2 — CO \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; N — — — — O \end{array}$$

Dalla reazione fra idrossilammina ed etere acetacetico si ottiene il γ-metil-isoxazolone. La conducibilità di questa sostanza è stata determinata alla temperatura di 25° da Hantzsch e Miolati (2).

(1) V. nota pag. 7.
(2) Zeits, pluys. Chem. 10 13; 1892.

Questi A.A. ammettono che allo stato solido la sostanza è stabile come anidride interna e che sciogliendosi in acqua s'idrata in acido ossimidobutirrico: $CH_3 . C(=NOH) . CH_2 . COOH$. Tale ipotesi ne spiegherebbe secondo gli A.A., la grande conducibilità, in armonia con la presenza del carbossile.

$$CH_3 . \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} . CH_2 . COOH$$

t = 0°

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|
| 256 | 73,81 | 73,95 | 73,88 | 0,297 |
| | | t = 10° | | |
| 256 | 92,85 | 92,84 | 92,84 | 0,303 |
| | | t = 20° | | |
| 256 | 112,31 | 112,20 | 112,25 | 0,308 |
| | | t = 30° | | |
| 256 | 129,92 | 130,07 | 130.00 | 0,309 |
| | | t = 40° | | |
| 256 | 146,48 | 146,69 | 146,58 | 0,309 |

coefficiente unitario di temperatura

| 0-10° | 10°-20° | 20°-30 | 30°-40° |
|---|---|---|---|
| 1,896 | 1,848 | 1,775 | 1,658 |

coeffiente percentuale di temperatura

| 2,56 | 1,99 | 1,56 | 1,27 |
|---|---|---|---|

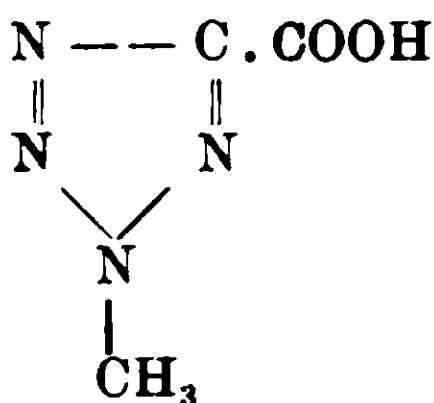
costante di dissociazione (²)

| 0° | 10° | 20° | 30° | 40° |
|---|---|---|---|---|
| 0,000529 | 0,000541 | 0,000562 | 0,000568 | 0,000563 |

La sostanza non si comporta come i carboacidi, la cui ionizzazione decresce lentamente con l'aumentare della temperaiura. L'alto coefficiente percentuale di temperatura fra 0° e 10°, come il lieve aumento della costante di dissociazione con la temperatura, può spiegarsi ammettendo che una piccola parte della sostanza rimanga in soluzione nella forma lattonica in equilibrio con la forma idratata e che la temperatura sposti l'equilibrio in quest'ultimo senso.

(²) V. nota pag. 7.

*Acido N-metil-tetrazolcarbonico*

```
N ——C.COOH
‖     ‖
N     N
 \   /
   N
   |
  CH3
```

Si prepara condensando il cianogeno con l'acido azotidrico in soluzione acquosa. Il cianotetrazolo ottenuto in questo modo si trasforma nel sale di argento, il quale fornisce con ioduro d'etile l'N-metil-cianotetrazolo. Da quest'ultima sostanza per saponificazione si ottiene l'acido N-metil-tetrazolcarbonico [1].

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|
| | | t = 0° | | |
| 64 | 149,61 | 149,91 | 149,76 | 0,603 |
| | | t = 10° | | |
| 64 | 176,99 | 177,56 | 177,28 | 0.579 |
| | | t = 20° | | |
| 64 | 208,72 | 208,56 | 208,64 | 0,574 |
| | | t = 30° | | |
| 64 | 234,39 | 234,23 | 234,31 | 0,557 |
| | | t = 40° | | |
| 64 | 258,09 | 257,81 | 257,92 | 0,544 |

coefficiente unitario di temperatura

| 0°-10° | 10°-20° | 20°-30° | 30°-40° |
|---|---|---|---|
| 2,75 | 3,13 | 2,56 | 2,36 |

coefficiente percentuale di temperatura

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1,83 | 1,77 | 1,22 | 1,01 |

Conducibilità limite del sale sodico

Le conducibilità del sale sodico sono state determinate alle temperature di 0°, 10° e 40°, sciogliendo l'acido in una soluzione $^1/_{1000}$

[1] Oliveri e Passalacqua, Gazz. Chim. 43, II. 472, 1913.

n. d'idrato sodico, la quale si è preparata dal sodio metallico puro. I valori ottenuti sono i seguenti:

$\mu_{0^0} = 66{,}01$ $\mu_{10^0} = 83{,}48$ $\mu_{40^0}$ 133,32

che sostituiti nella formula di Euler

$$\mu t = \mu_0 + at - \beta t^2$$

danno i valori dei coefficienti $\alpha$ e $\beta$:

$\alpha = 1{,}753$ $\beta = 0{,}00212$

In questo modo ho calcolato per mezzo dell'equazione che ne risulta:

$$\mu t = 66{,}01 + 1{,}753t - 0{,}00212t^2$$

i valori che assumono le conducibilità limite del sale alle altre temperature e che riporto qui sotto:

| $t =$ | 5° | 15° | 20° | 25° | 30° |
|---|---|---|---|---|---|
| $\mu_\infty =$ | 74,76 | 92,20 | 100,30 | 108,05 | 116,63 |

Conducibilità limite dell'acido [1]

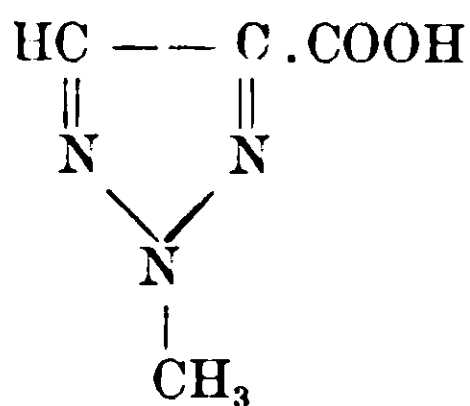
| t | $\mu_\infty$ | t | $\mu_\infty$ |
|---|---|---|---|
| 0° | 248.36 | 20° | 362,89 |
| 5° | 277.23 | 25° | 391,08 |
| 10° | 306,09 | 30° | 420,04 |
| 15° | 334,97 | 40° | 474,12 |

costante di dissociazione

| 0° | 10° | 20° | 30° | 40° |
|---|---|---|---|---|
| 0,0142 | 0,0124 | 0,0121 | 0,0110 | 0,0102 |

[1] V. nota, pag. 7.

*Acido N-metil-osotriazolcarbonico* [1]

```
HC —— C.COOH
||      ||
N       N
  \   /
    N
    |
   CH3
```

t = 0°

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | x |
|---|---|---|---|---|
| 128 | 56,45 | 56,51 | 56,50 | 0,227 |
| | | t = 10° | | |
| 128 | 70,00 | 70,15 | 70,08 | 0,229 |
| | | t = 15° | | |
| 128 | 76,40 | 76,35 | 76,37 | 0,228 |
| | | t = 20° | | |
| 128 | 82,54 | 82,55 | 82,55 | 0,227 |
| | | t = 25° | | |
| 128 | 88,50 | 88,47 | 88,48 | 0,226 |
| | | t = 30° | | |
| 128 | 93,71 | 93,98 | 93,86 | 0,223 |
| | | t = 39° | | |
| 128 | 101,30 | 101,29 | 101,29 | 0,213 |

coefficienti unitario di temperatura

| 0°-10° | 10°-20° | 20°-30° | 30°39° |
|---|---|---|---|
| 1.358 | 1,247 | 1,131 | 0,825 |

coefficiente percentuale di temperatura

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2.40 | 1,78 | 1,36 | 0,88 |

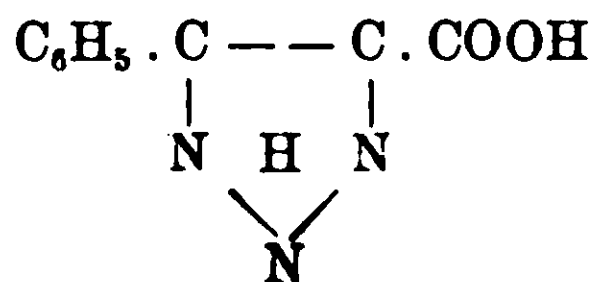
costante di dissociazione

| t | k |
|---|---|
| 0° | 0,00052 |
| 10° | 0,00053 |
| 15° | 0,00052 |
| 20° | 0,00052 |
| 25° | 0.00051 |
| 30° | 0.00050 |
| 39° | 0,00049 |

[1] Per $\mu_\infty$ i valori precedenti.

Le costanti di questa sostanza e delle altre seguenti sono state calcolate introducendò per $\mu_\infty$ i valori trovati nell'esperienza precedente.

*Acido C-fenil-osotriazolcarbonico*

```
C6H5 . C — — C . COOH
       |     |
       N  H  N
        \   /
          N
```

L'acido si ottiene dalla reazione fra la diazoimmide e l'acido fenil propiolico [1].

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | x |
|---|---|---|---|---|
| | | t = 0° | | |
| 256 | 63,01 | 63,46 | 63,25 | 0,254 |
| | | t = 10° | | |
| 256 | 77,81 | 77,82 | 77,82 | 0,254 |
| | | t = 20° | | |
| 256 | 94,89 | 94.55 | 94,72 | 0,360 |
| | | t = 30° | | |
| 256 | 107,03 | 107,12 | 107,08 | 0,225 |
| | | t = 40° | | |
| 256 | 118,39 | 118,16 | 118.27 | 0,249 |

coefficiente unitario di temperatnra

| 0°-10° | 10°-20° | 20°-30° | 30°-40° |
|---|---|---|---|
| 1,07 | 1,28 | 0,94 | 0,87 |

coefficiente percentuale di temperatura

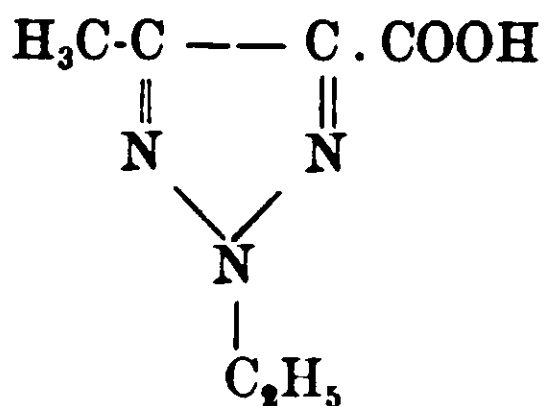
| 0°-10° | 10°-20° | 20°-30° | 30°-40° |
|---|---|---|---|
| 1,97 | 1,96 | 1,21 | 0,99 |

costante di dissociazione

| 0° | 10° | 20° | 30° | 40° |
|---|---|---|---|---|
| 0,000313 | 0,000333 | 0,000350 | 0,000338 | 0,000314 |

[1] Olivieri e Coppola l. c.

*Acido C-metil N-etil-osotriazolcarbonico.*

```
H3C-C —— C.COOH
    ||     ||
    N      N
      \  /
       N
       |
      C2H5
```

Dall'azione del diazoetano sull'etere cianoformico si ottiene l'etere corrispondente, dal quale per saponificazione si perviene all'acido ([1]).

t = 0°

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | $\mu$ | x |
|---|---|---|---|---|
| 256 | 54,03 | 54,55 | 54,27 | 0,226 |
| | | t = 10° | | |
| 256 | 65,00 | 65,01 | 65,02 | 0,212 |
| | | t = 20° | | |
| 256 | 77,95 | 77,71 | 77,82 | 0.214 |
| | | t = 30° | | |
| 256 | 87,13 | 87,44 | 87,29 | 0,208 |
| | | t = 40° | | |
| 256 | 96,16 | 95,77 | 96,00 | 0,202 |

coefficiente unitario di temperatura

| 0°-10° | 10°-20° | 20°-30° | 30°-40° |
|---|---|---|---|
| 1,07 | 1.28 | 0,94 | 0,87 |

Coefficiente percentuale di temperatura

| 1,97 | 1,96 | 1,21 | 0,99 |
|---|---|---|---|

Costante di dissociazione

| 0° | 10° | 20° | 30° | 40° |
|---|---|---|---|---|
| 0,000242 | 0,000220 | 0,000222 | 0,000211 | 0,000201 |

*Discussione dei risultati.*

Dalle seguenti esperienze risulta che i carboacidi del tetrazolo e dell'osotriazolo hanno un comportamento analogo a quello dei carboacidi della serie grassa e della serie aromatica: il grado di ioniz-

([1]) Olivieri, Gazz, Chim., 40, I; 1910.

zazione cioè ed i valori delle costanti d'equilibrio elettrolitico decrescono lentamente con l'aumentare della temperatura, come anche diminuiscono i coefficienti unitari di temperatura. I coefficienti percentuali inoltre hanno un valore che oscilla da 2 a 1 nell'intervallo di temperatura compreso fra 0° e 40°.

Gli altri derivati poi del tetrazolo e dell'osotriazolo, i quali non contengono un carbossile libero, ma hanno un idrogeno immidico, mostrano un comportamento opposto; cosi pure la benzamide e l'acido azotidrico. Queste sostanze hanno quindi un alto coefficiente percentuale di temperatura ed il grado di dissociazione (e le altre grandezze che da questo derivano) crescono con l'aumentare della temperatura.

Un'altra serie di confronti può stabilirsi in base a queste misure. I due acidi N-metil-osotriazolcarbonico ed N-metiltetrazolcarbonico, i quali contengono nella molecola gli stessi sostituenti, mostrano delle costanti differenti. I valori della costante dell'acido tetrazolcarbonico sono notevolmente più grandi di quelli dell'acido osotriazolcarbonico

$$K = 0{,}0142 \quad \text{27 voite} \quad > \quad \text{di} \quad K = 0{,}00052$$

Questa differenza, com'era d'aspettarsi, è dovuta all'influenza dei due nuclei azotati, i quali agiscono diversameute sul carbossile. Il tetrazolo ha una costante uguale a $1{,}4 \cdot 10^{-5}$, l'osotriazolo $1{,}6 \cdot 10^{-12}$. É naturale qnindi che tali nuclei fondamentali, i quali mostrano una notevole differenza nella ionizzazione, si comportassero come due sostituenti diversi, cosi da influire in misura disuguale sulla grandezza delle costanti.

Per una discussione più generale, riguardante più da vicino l'indole del lavoro, ho creduto necessario raccogliere nella tabella che segue gli alti coefficienti di temperatura delle sostanze da me esaminate in questa ed in altre due note precedenti, come anche alcuni valori anormali ch'io ho calcolati in base alle ricerche di altri sperimentatori :

| SOSTANZE | v | Coefficienti di temperatura °/₀₀ | | | | K | AUTORI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0°-10° | 10°-20° | 20°-30° | 30°-40° | | |
| Tetrazolo . . . . . . | 32 | 4,05 | 3,18 | 2,71 | — | $9{,}2 \cdot 10^{-6}$ | Oliveri. Gazz. Chim., vol. 44 e 45 |
| Bistetrazolo . . . . . | 32 | 3,44 | 1,94 | 1,37 | — | $1{,}81 \cdot 10^{-2}$ | » » » |
| Tetrazolammide. . . . | 32 | 3,53 | 4,36 | 2,43 | 5,42 | $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ | » » » |
| Etere tetrazolcarbonico . | 32 | 3,98 | 3,19 | 2,48 | — | $3 \cdot 10^{-5}$ | » » » |
| Acido azotidrico . . . | 20 | 4,73 | 3,12 | 3,18 | 3,62 | $8 \cdot 10^{-6}$ | » Questa nota |
| Benzamide. . . . . . | 64 | 2,33 | 3,32 | 3,06 | 2,83 | $1 \cdot 10^{-7}$ | » » » |
| Fenil-osotriazolo. . . . | 256 | 3,17 | 2,83 | 2,46 | 2,10 | $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ | » » » |
| Metilcianotriazolo . . . | 120 | 6,83 | 3,47 | 4,22 | 3,00 | $3 \cdot 10^{-7}$ | » » » |
| Amidotetrazolo . . . . | 20 | 4,46 | 3,87 | 3,12 | 2,62 | $3{,}1 \cdot 10^{-7}$ | Baur. Zeits. phys. Chem. vol. 23 |
| Nitrourèa . . . . . . | 32 | 5,16 | 3,38 | 2,65 | 1,71 | $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ | » » » |
| Nitrouretano . . . . . | 16 | 3,94 | 3,11 | 2,61 | 2,04 | $3 \cdot 10^{-4}$ | » » » |
| | | 0°-25° | 25°-40° | | | | |
| Metilnitramina . . . . | 64 | 5,70 | 1,84 | — | — | $3 \cdot 10^{-9}$ | Hantzsch. Berichte, vol. 32 |
| Resorcina . . . . . . | 32 | 4,00 | 1,66 | — | — | $3{,}1 \cdot 10^{-7}$ | Euler. Zeits. phys. chem., vol. 66 |
| p.cianofenolo . . . . . | 32 | 4,32 | 3,46 | — | — | $30 \cdot 10^{-7}$ | Hollemann. Rec. Pay. Bas, 1902 |
| o.nitrofenolo . . . . . | 128 | 3,29 | 1,41 | — | — | $6 \cdot 10^{-8}$ | » » » |
| p.nitrofenolo . . . . . | 64 | 4,90 | 4,04 | — | — | $5{,}1 \cdot 19^{-8}$ | » » » |
| | | 30°-38° | 38°-45° | 45°-50° | 50°-55° | | |
| Acido cianurico . . . . | 32 | 2,97 | 3,14 | 2,55 | 2.68 | $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ | Hantzsch., vol. 39 |
| | | 0°-15° | 15°-25° | 25°-35° | — | | |
| Acido urico . . . . . . | 2048 | 5,20 | 2,72 | 2,03 | — | $7{,}2 \cdot 10^{-7}$ | Withe e Jones. Am. Chem. Journ., v. 46 |

Presentano inoltre una costante di dissociazione il cui valore aumenta sensibilmente col crescere della temperatura, l'acido cianidrico [1], l'etere isonitrosoacetilacetico [2] e quei pochi altri elettroliti fin'ora esaminati, la cui costante è di un ordine di grandezza che oscilla da $10^{-13}$ a $10^{-8}$ [3].

Se si dà uno sguardo ai coefficienti di temperatura ed alle costanti degli elettroliti riportati nella superiore tabella, risulta evidente che non sono solamente le sostanze debolmente dissociate le quali presentano un alto coefficiente percentuale di temperatura. Il bis-tetrazolo, la tetrazolammide, il nitrouretano, hanno un alto coefficiente di temperatura, sebbene le rispettive costanti di dissociazione siano dello stesso ordine di grandezza di quelle degli acidi organici più forti; e così anche le costanti del tetrazolo, dell'etere tetrazolcarbonico, dell'acido azotidrico e della nitrourèa, hanno lo stesso valore numerico degli acidi organici più deboli (come l'acido acetico) e per i quali si osserva un coefficiente di temperatura piccolo. Risulta anche da un attento esame sul comportamento di altri elettroliti come non sia giustificabile ammettere l'ipotesi di un fenomeno tautomerico per spiegare l'anormale comportamento di essi. Qualora si volesse per un momento applicare una tale ipotesi agli elettroliti sopra menzionati, essa non reggerebbe per la considerazione che sostanze come l'acido azotidrico, l'anilina [4], il d-fruttosio [5], il saccarosio [6], l'acetossima [7] e poche altre ancora, di costituzione non dubbia e per le quali si esclude un mutamento intramolecolare in soluzione, hanno un alto coefficiente di temperatura.

## *Calore di ionizzazione.*

E' noto che conoscendo la costante di un equilibrio a differenti temperature si può calcolare, applicando il secondo principio della

(1) Madson. Zeits. phys· Chem. *36*, 290; 1901.
(2) Muller e Baur. Journ. Chim. physique *2*, 495; 1904.
(3) Vedi Lunden: Affinitäts messungen an schwachen Säuren und Basen. Lammluug Chem. Vorträge. 14, 1; 1909.
(4) Lunden. Jour. Ch. physique *5*, 145; 1907.
Walker e Aston. Journ. Chem. Soc. *67*, 576; 1895.
(5) Madsen. Zeits. phys. Chem. *36*, 290; 1901.
Euler. Berichte Chem. Ges. *39*, 36 e 344; 1906.
(6) Madsen. Zeits. phys. Chem. *36*, 290; 1901.
(7) Lunden. Zeits. phys. Chem. *54*, 532; 1906.

termodinamica, l'effetto termico q della reazione per mezzo dell' equazione differenziale di van't Hoff:

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{-q}{RT^2}$$

Dalla variazione della costante K con la temperatura, Arrhenius [1] ha calcolato il calore di ionizzazione di alcuni elettroliti binari. L'equazione precedente integrata fra due temperature vicine $T_1$ e $T_2$ nell'ipotesi che fra l'intervallo di temperatura $T_2$-$T_1$ il calore di ionizzazione q si mantenga costante, si trasforma nella ben nota formula :

$$-q = \frac{4{,}57 (\log K_2 - \log K_1)\, T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{cal.}$$

Con questa formula ho calcolato i calori di ionizzazione degli elettroliti, di cui ho precedentemente determinate le costanti di dissociazione a diverse temperature. I risultati si trovano raccolti nella tabella che segue:

(1) Zeits. phys. Chem. *4*, 103; 1889. *9*, 339; 1892.
Vedi anche Petersen. Zeits. phys. Chem. *11*, 174; 1893.
Baur » » » *23*, 409; 1897.
Schaller » » » *25*, 516: 1898.
Steinwehr » » » *38*, 185; 1901.
Abegg. Berichte Chem. Ges. *33*, I, 393.
Muller e Bauer. Journ. Chim. Phys. *2*. 457, 1904.
Kortright. Am. Chem. Journ. *18*, 365; 1896.

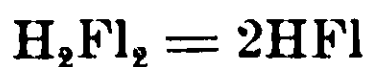
| SOSTANZE | $T_2 - T_1$ | Q |
|---|---|---|
| C-metilcianoosotriazolo . . . . . | 283°-273° | + 9549 |
| » » . . . . . | 313 -303 | + 6062 |
| Acido azotidrico . . . . . . . | 288 -283 | + 5882 |
| Tetrazolo . . . . . . . . . | 303 -293 | + 4417 |
| Benzamide . . . . . . . . | 303 -293 | + 3922 |
| Tetrazolammide . . . . . . . | 303 -293 | + 3639 |
| C-fenilosotriazolo . . . . . . | 303 -293 | + 2711 |
| Etere tetrazolcarbonico . . . . | 303 -293 | + 2710 |
| γ-fenilisoxazolone . . . . . . | 298 -286 | + 1292 |
| Acido benzidrossammico . . . . | 293 -283 | — 1941 |
| » N-metiltetrazolcarbonico . . . | 303 -293 | — 1675 |
| » C-metil, N-etilosotriazolcarbonico . | 303 -293 | — 893 |
| » C-fenil-osotriazolcarbonico . . | 303 -293 | — 613 |
| » N-metil-osotriazolcarbonico . . | 303 -293 | — 289 |
| γ-metilisoxazolone . . . . . . | 313 -303 | — 166 |
| » » . . . . . . | 303 -293 | + 186 |

Dalla precedente tabella risulta che hanno un alto calore di ionizzazione positivo, oltre all'acido azotidrico ed alla benzamide, il tetrazolo ed i derivati di questo nucleo e dell'osotriazolo; in generale quindi gli elettroliti i quali contengono solamente un idrogeno immidico. Le altre sostanze col carbossile, pur contenendo li nucleo fondamentale del tetrazolo e dell'osotriazolo, si comportano come i carboacidi della serie grassa e della serie aromatica, i cui calori di ionizzazione sono negativi e molto piccoli. Fa eccezione l'acido benzidrossammico, il quale si comporta come un vero acido organico ossigenato.

Or la maggior parte degli elettroliti sopra esaminati e che presentano un calore di ionizzazioue molto elevato, possono in soluzione esistere in diverse forme desmotrope; talchè possiamo giustamente domandarci se la grandezza q che noi calcoliamo con la formula di Arrhenius ci dia effettivamente la misura del calore di

ionizzazione dell'elettrolita o se piuttosto a quest'ultimo non sia legato l'effetto termico di una trasformazione chimica. In altre parole, possiamo in ogni caso spiegarci l'alto calore di ionizzazione di un elettrolita, con l'ipotesi di una trasformazione chimica (tautomeria) o di un processo di depolimerizzazione o di un altro fenomeno che possa eventualmente accompagnare quello della dissociazione elettrolitica, come ad esempio polimerizzazione, idratazione degli ioni, delle molecole ecc. Dando uno sguardo ai calori di ionizzazione di alcuni elettroliti riportati nel Sammlung chem-techn. Vorträge [1], ci vien dato osservare che un grande numero di sostanze per le quali è possibile l'esistenza in soluzione di diverse forme tautomere, mostrano un calore di ionizzazione molto elevato, come ad esempio, l'acido ipofosforoso, la nitrourea, il nitrouretano. i pseudoacidi e le pseudobasi di Hantzsch, l'acido cianidrico ed altre sostanze ancora, le quali tutte nella dissociazione elettrolitica assorbono una notevole quantità di calore.

D'altra parte però vi sono elettroliti, i quali presentano pure un calore di ionizzazione molto grande, senza che si possa in queste sostanze ammettere la possibilità di una trasformazione chimica. Un esempio rimarchevole ci è dato dall'acqua, il cui calore di ionizzazione, calcolato da Lunden [2] e da Noyes [3] dalle misure di concentrazione degli ioni, è di 13800 calorie alla temperatura di 18°. Dei valori molto alti sono stati trovati pure per l'acido fluoridrico, il saccarosio, il d-glucosio. Abegg [4] ritiene che il grande calore di ionizzazione dell'acqua e dell'acido fluoridrico può spiegarsi ammettendo che ad esso sia legato l'effetto termico di un fenomeno di depolimerizzazione. L'acido cloridrico, difatti, secondo Abegg, e l'acido bromidrico hanno un calore di ionizzazione rispettivamente di -1080 e -1617 calorie, mentre quello dell'acido fluoridrico è uguale a -3549 calorie. Quest'ultimo acido, non solo allo stato gassoso, ma anche in soluzione nell'acqua, è costituito di molecole doppie, le quali, prima della dissociazione negli ioni Fl· ed H', debbono anzitutto sdoppiarsi in molecole semplici:

$$H_2Fl_2 = 2HFl$$

(1) H. Lunden. vol. XIV anno 1908.
R. Abegg. vol. VIII. anno 1903.
(2) Journ. Chim. physique, *5*, 574; 1907.
(3) Zeits. phys. Chem. *11*. 495, 1893.
(4) Sammlung. Chem-techn. Vorträge *8*, 244.

reazione alla quale corrisponderà un dato effetto termico che noi calcoliamo come calore di ionizzazione. La stessa interpretazione viene data dall'Abegg per spiegare il grande calore di ionizzazione dell'acqua. L'acqua liquida è costituita molto probabilmente di molecole polimerizzate $(H_2O)n$, come lo dimostrano tutte le proprietà fisiche di questa sostanza, e pertanto è da ritenere, secondo Abegg, anche in questo caso, che l'effetto termico della depolimerizzazione debba comparire come calore di ionizzazione.

Da quanto è stato esposto risulta che fin'ora nessuna relazione possiamo stabilire fra il calore di ionizzazione di un elettrolita e la costituzione chimica di esso.

Fino a che non si saranno approfondite le nostre conoscenze sullo stato degli elettroliti in soluzione acquosa e su gli altri equilibri che eventualmente possano accompagnare quello della dissociazione elettrolitica, i valori numerici dei calori di ionizzazione non ci possono servire come mezzo d'indagine fisico-chimica per la ricerca di mutamenti intramolecolari in soluzione. E' bensì vero che se un fenomeno secondario accompagna in soluzione quello della dissociazione ionica, l'effetto termico di esso si somma algebricamente al vero calore di ionizzazione: però la grandezza q che noi calcoliamo con la formula di Arrhenius come calore di ionizzazione. può assumere dei valori molto piccoli, pur essendo ad essa legato l'effetto termico di un altro processo.

Si può. difatti, dimostrare in ogni caso che nell'ipotesi che un elettrolita presenti in soluzione un mutamento molecolare di qualsiasi natura, il valore q dell'equazione differenziale

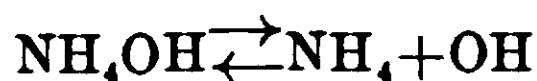
$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{-q}{RT^2}$$

non solo è la somma algebrica del vero calore di ionizzazione e del calore che viene assorbito o sviluppato nel processo che accompagna la ionizzazione, ma dipende anche dalla grandezza della costante di questo ultimo equilibrio. E riferendomi ad un caso speciale, cito nn esempio di H. Lunden [1] il quale si è occupato, da un altro punto di vista, del problema. Egli ha dimostrato che se in una soluzione di un acido o di una base si presentano due specie di molecole in-

[1] Affinitätsmessungen auschwache Sauren und basen. Sammlung, l. e.

dissociate, bisogna tener conto di tre tonalità termiche. Nel caso dell'ammoniaca agli equilibri:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4 + OH$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

corrisponderanno rispettivamente gli effetti termici $q_1$ e $q_2$, e secondo Lunden, il calore di ionizzazione (q diss) che si calcola con la nota formula è legato al vero calore di ionizzazione $q_1$ dell'idrato di ammonio, al calored'idratazione $q_2$ dell'ammoniaca, ed alla costante $K_2$ del secondo equilibrio, dalla seguente equazione:

$$q\ diss = q_1 + \frac{1}{1 + K_2} q^2$$

---

## Su alcuni prodotti di autossidazione degli indoli
## Eteri indossilici
### Nota di BERNARDO ODDO

*(VI nel gruppo dell'indolo)*

(Giunta il 6 marzo 1915).

Lavorando da qualche anno con l'indolo, il metilchetolo e lo scatolo ([1]), ho avuto occasione di osservare costantemente delle modificazioni che queste sostanze, e più specialmente l'α-metilindolo, subiscono da sole.

Il metilchetolo, che quando è puro, per distillazione a vapor d'acqua, si presenta in scagliette bianche, facilmente solubili in etere etilico, ed a p. f. 69°, lasciato a se per alcuni mesi, anche in vasi colorati e chiusi semplicemente con tappi, acquista alla superficie una tinta giallo-rossastra. Se si tratta l' α-metilindolo, così in parte modificatosi, con etere, allora si osserva che rimane indisciolto un prodotto giallo a p. f. molto più elevato di quello del metilchetolo e precisamente intorno ai 200°, come sostanza lavata più riprese con etere.

([1]) Vedi Note precedenti Gazz. Chim. ital. 41, I, 221 e 234. 1911; 42, 1, 361, 1912: *43*, I, 285 1913; 43, II, 190, 1913.

Una modificazione di colore analoga, ma a vista più lenta, si osserva anche con lo scatolo; l'indolo invece nelle stesse condizioni di conservazione si mantiene piu costantemente puro. L'uno e l'altro poi, per quanto inoltrato possa sembrare il cambiamento di colore, danno prodotti solubili nell'etere etilico; per cui l'isolamento di essi mediante l'etere non è stato possibile farlo, contrariamente al prodotto derivante dall' α-metilindolo.

Piccoli campioni del prodotto di trasformazione di quest'ultimo incominciati a raccogliere verso la fine del 1911, mi hanno permesso di possederne poco meno di un grammo e di poterlo quindi purificare e farne per orientamento l'analisi.

Per averlo puro lo cristallizzai dall'alcool, nel quale è poco solubile; l'ottenni cristallino. colorato in un bel giallo ed a p. f. 208-209°. Si scioglie molto stentatamente a caldo in benzolo, cloroformio ed etere etilico; relativamente i migliori solventi sono l'alcool, l'acetone, l'etere acetico.

Una combustione ed un dosaggio d'azoto del prodotto asciugato nel vuoto su acido solforico e paraffina diede le seguenti percentuali :

*Sostanza impiegata* gr. 0,1051 : $CO_2$ gr. 0,3014 ; $H_2O$ gr. 0,0568.

*Sostanza impiegata* gr. 0,1706 : N cc. 15,21 a 16° e 754 mm. di press., per cui si calcola :

| | | |
|---|---|---|
| Trovato % | C | 78,19 |
| | H | 6,01 |
| | N | 10,31 |
| | O | 5,49 |

Mancanza di prodotto non mi permise allora di determinare anche il peso molecolare; tuttavia risultando dall'analisi la presenza dell'ossigeno, ho potuto escludere che si trattasse di un polimero del metilchetolo; dubbio che mi veniva suggerito dal fatto che quasi nello stesso tempo avevo trovato, per altra via. dei polimeri dell'indolo [1].

Interessandomi intanto di poter disporre di una certa quantità di sostanza non solo dal metilchetolo, ma anche dall'indolo e dallo scatolo, volli provare se lasciando esposte alla luce soluzioni alcoo-

(1) Gazz, chim ital, 43. I. 385. (1913).

liche dei tre indoli potesse aumentare il rendimento dei prodotti di trasformazione.

Gr. 5 di indolo furono sciolti in una bevutina in cc. 50 di al-alcool ed esposti alla luce dal 18 settembre al 25 novembre 1914, chiudendo la bevutina con un tappo a 4 piccoli fori in modo che potesse circolare l'aria, senza provocare la rapida evaporazione del solvente. Altrettanto feci per il metichetolo (gr. 12 in ce. 100 di alcool) e per lo scatolo (gr. 5 in 50 cc. di alcool) che tenni rispettivamente esposti alla luce dal 18 settembre 1913 al 27 e 28 novembre 1914.

Chiamato da più di un anno a prestare servizio militare, in questa Nota, allo scopo di pigliar data, descrivo solo il prodotto di autossidazione deil'indolo, rimandando il resto a guerra finita.

*Autossidazione dell'indolo*

La soluzione alcoolica dell' indolo d'apprima incolora, mantenuta alla luce in vaso non a perfetta chiusura andò colorandosi in rosso-bruno, finchè evaporatosi completamente l'alcool rimase un prodotto di aspetto gommoso, facilmente però polverizzabile ed a p. f. 150° (p. f. deil'indolo 52°), prodotto che tuttavia è ancora ben lungi dall'esser puro. La sua purificazione per di più offre difficoltà non lievi e richiede una lunga serie di operazioni che conducono a molta perdita di prodotto, per cui dato l'indolo impiegato sono arrivato a scarsa quantità di prodotto puro. La via seguita e che mi è sembrata la migliore è la seguente.

Ho incominciato col farlo bollire con porzioni diverse di etere di petrolio per portar via l'indolo rimasto inalterato, poi dopo averlo cristallizzato da eguali volumi di alcool metilico ed acqua, lo disciolsi in poco etere acetico e versai la soluzione filtrata, a poco a poco ed agitando in molto etere di petrolio, ripetendo lo stesso trattamento per sette od otto volte.

Man mano che si purifica, diminuisce un po' la solubilità in etere acetico, e si ottiene per ultimo una polvere finissima, colorata in giallo, che fonde a 207° con decomposizione, incominciando a restringersi di volume intorno a 200°. Se si lava a questo punto con etere anidro, e si lascia poi nel vuoto, acquista aspetto pecioso e colorito color caffè; polverizzata però finamente si presenta gialla.

Tuttavia deve aver subita una modificazione (etere di cristallizzazione?) perchè è variato il p. f.; a 150° si rigonfia senza dare una fusione netta. Ripurificato di nuovo con etere acetico ed etere di petrolio, il p. f. ritorna a 207°; ma un ulteriore lavaggio con piccole porzioni diverse di benzolo bollente ne innalza ancora il p. f.; a 220° incomincia a contrarsi di volume ed arriva solo a rammollirsi intorno a 269°. Essendo rimasto costante quest'ultimo comportamento per successiva purificazione da etere acetico ed etere di petrolio, e successivi lavaggi con benzolo, ho creduto sottoporla all'analisi, dopo averla polverizzata e lasciata nel vuoto con $H_2SO_4$ e paraffina.

Sostanza impieg. gr. 0,1460: $CO_2$ gr. 0,4159 : $H_2O$ gr. 0,0684.

Sostanza impieg. gr. 0,1933 : N cc. 18,10 a 11° e 760 mm.

| Trovato % | | |
|---|---|---|
| | C | 77,67 |
| | H | 5,21 |
| | N | 11,16 |
| | O | 5,96 |

Anche questo prodotto quindi al pari di quello dell'α-metil-indolo contiene dell'ossigeno.

Le seguenti determinazioni crioscopiche di peso molecolare vennero fatte usando come solvente l'acido acetico:

| | Conc. % | Abbass. termico | P. M. |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,9001 | 0°,179 | 196,10 |
| 2 | 2,3028 | 0°,432 | 221.78 |
| 3 | 3,5895 | 0°,561 | 249,53 |

Ne risulta come peso molecolare madio 222,47 e non computando la prima concetrazione si ha 235,65, che conduce con sufficiente approssimazione alla formula $C_{16}H_{12}N_2O$, corrispondente ad un prodotto di ossidazione di due molecole di indolo per mezzo di un atodi ossigeno. Per essa infatti si calcola:

| | Trovato % | Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$ |
|---|---|---|
| C | 77,67 | 77,38 |
| H | 5,21 | 4,87 |
| N | 11,16 | 11,49 |
| P.M. | 235,65 | 248,11 |

La soluzione acetica del nuovo prodotto a piccola concentrazione è gialla; aumentando la concentrazione acquista color caffè, e solo a guardarla in piccoli strati è gialla.

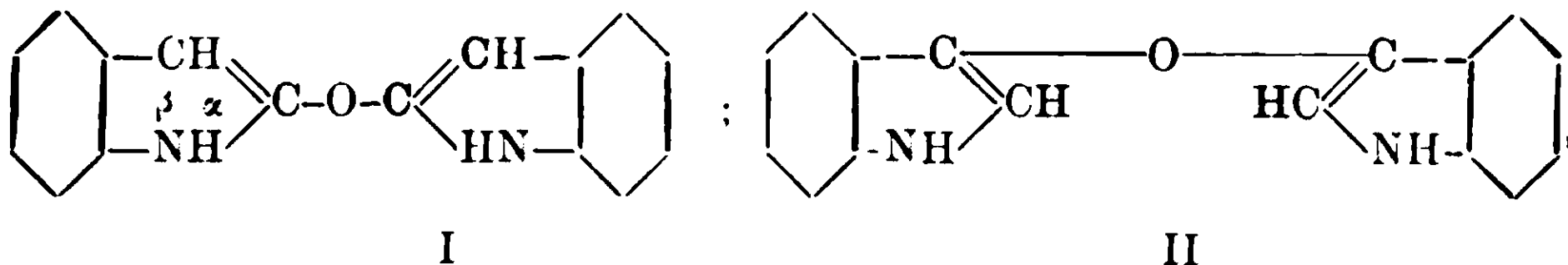
E' solubile in alcool, etere acetico e cloroformio, quasi insolubile in etere etilico, in benzolo, ligroina ed in etere di petrolio; si scioglie in piridina ed anilina, impartendo sempre alle soluzicni colorazione giallo oro, e per concentrazione si separa ordinariamente sotto aspetto gommoso. In acido soloforico concentrato dà intensa colorazione rosso-viola.

Per ebollizione di breve durata con $H_2O$ o con KOH rimane completamente indisciolta nella prima, e resiste, sciogliendosi, all'azione del secondo.

Prolungando l'ebolizione a ricadere per un'ora, con acqua il liquido arriva a colorarsi, per quanto molto debolmenre, in giallo e con l'idrato potassico al 50 °/₀ è la maggior parte che passa in soluzione con colorazione gialla.

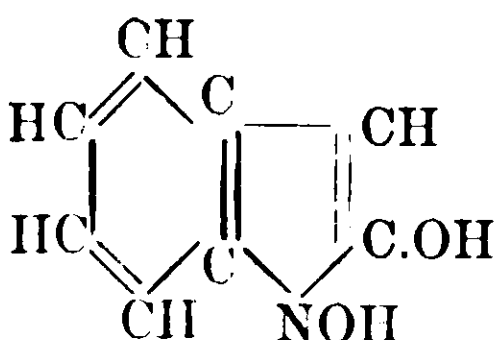
Acidificando con HCl diluito ed estraendo con cloroformio, i ha il prodotto di partenza con un grado di purezza diminuito solo di poco; la soluzione alcalina infatti presentava un debole odore indolieo. ma, operando sul distillato a vapor d'acqua nessuna delle reazioni caratteristiche dell'indolo potè svelarmi questo prodotto (reazione nitrosoindolica di E. ed H. Salkowski (1); reaz. col nitroprussiato sodico (2); reazione con formaldeide e $H_2SO_4$ conc. (3).

Trattandosi quindi di un prodotto d'ossidazione risultante da due molecole d'indolo ed un solo atomo d'ossigeno. questa resistenza all'azione degli idrati alcalini concentrati induce ad ammettere che debba trattarsi di un derivato etereo dell' α-ossindolo o dell' indossile (β-ossindolo), secondo le due seguenti formule:

```
 —CH          CH—                 —C————————O————————C—
  β α >C-O-C<          ;            >CH          HC<
 —NH          HN—                 -NH                NH-
        I                                 II
```

(1) Zeitschr. phys. Chem. *8*, 417,
(2) E. Legai, Centralblatt. med. Wiss. *21*, 613.
(3) K. Konto, Zeitschr. phys Chem. *48*, 185.

ritenendo poco probabile, fra le formole pure possibili, quella di un etere dell'N-ossindolo sia per la sua resistenza e solubilità (a caldo) negli alcali, sia per il colore giallo più proprio per un composto dell'α-indolinone o dell'indossile; sia infine per la struttura pure eterea dei prodotti che ho separati dall'α-metilindolo [1] e dallo scatolo.

Dell'N-ossindolo si conosce solo qualche derivato, come l'1-2-diossindolo [2]:

```
       CH
  HC //  \ C ——— CH
   |      ||      ||
  HC \\  / C \   / C.OH
       CH      NOH
```

e l'acido 1-ossindolo-2-carbonico [3]; gli eteri di quest'ultimo sono incolori.

A decidere della formula I) o II) ho cercato di trasformarlo in indaco, provocandone prima lo sdoppiamento idrolitico con gli acidi minerali, analogamente a quanto vien fatto con i composti naturali di struttura analoga a quella degli eteri (acido indossilsolforico; acido indossilglicuronico, indacano = indossilglucoside.

Le prove fatte sono state parecchie (sia con $H_2SO_4$ che con HCl), e per quanto tutte abbiano peccato di troppo poca quantità di prodotto di partenza, non essendomi stato possibile di procurarmi in minor tempo lo stesso prodotto di ossidazione, tuttavia alcune di quelle eseguite con HCl, di cui dirò fra breve, rendono probabile la formola II), cioè come derivato dell'indossile.

Ho già ricordato che il prodotto si scioglie in $H_2SO_4$ concentrato impartendo un'intensa colorazione rosso-viola.

Lasciando la soluzione solforica all'aria per due giorni e poi versando in $H_2O$ si ottiene una soluzione giallo-verde che ho soprassaturando con $NH_3$. La soluzione ammoniacale lasciata pur essa all'aria per tre giorni, separa dei fiocchi di sostanza, che viene estratta

(1) Il prodotto di autossidazione dell'α-motilindolo si mostra identico al prodotto ottenato da G. Plancher o Colacicchi per aziono dell'acqua ossigenata. Rend. Lincei, [5] *20*, I, 453 (1911) e Chem. Zentr., 1911, 1, 1514.

(2) Reissert, Borichto, *41*, 3922, 3925 (1908). Hellor, Berichte, *43*, 1913 (1910).

(3) Reissert, Berichte, *30*, 1046 (1897).

dal cloroformio. Quest'ultimo però non si colora nè in bleu, nè in violetto, nè in rosso, anche aggiungendo qualche goccia di idrato sodico ed agitando vivamente. Acquista solo una tinta gialla ed il residuo che si ottiene dalla sua evaporazione non presenta nessuna delle proprietà nè del bleu, nè del rosso d'indaco.

In gran parte era sostanza di partenza inalterata; nè migliori risultati ottenni, ripetendo il saggio, riscaldando prima la soluzione solforica a bagno di $H_2O$ bollente per 20 minuti circa.

In condizioni analoghe l'acido N-ossindolcarbonico si trasforma facilmente in bleu d'indaco ([1]).

Se si aggiunge a poco a poco dell'HCl concentrato sul prodotto, da solo o disciolto in cloroformio, si ha subito una colorazione rosso viola molto intensa, e riscaldato, se in assenza di cloroformio, passa a giallo con una fugace fluorescenza verde, mentre si separano dei grumi di sostanza colorati in bruno, che sono solubili solo in parte in cloroformio, (colorandolo in giallo), mentre si disciolgono completamente con colorazione giallo-rossastra sia in alcool etilico che amilico.

La parte solubile in cloroformio non ha fornito le reazioni dell'indossile, che ho ricercato sia col metodo degli ossidanti (formazione di bleu d'indaco in presenza di alcali) che col metodo degli indogenidi (formazione d'indirubina per copulazione con l'isatina in ambiente cloridrico). I fiocchi bruni insolubili in cloroformio, il cui rendimento aumenta se si fa agire l'HCl concentrato in tubi chiusi (gr. 0,3 di prodotto per cc. 5 di HCl riscaldati per 1 ora a 130°), a 300° non sono ancora fusi e non sublimano.

Costituiscono essi un prodotto di resinificazione dell'indossile, o piuttosto del bruno d'indaco, corpo poco conosciuto, e che pare che si formi, per quanto in piccola quantità, assieme all'indaco bleu e rosso?

La risposta non mi è stata facile poterla dare, data la piccola quantità di prodotto di cui disponevo; se ci riportiamo però alle proprietà dell'indossile, troviamo delle relazioni non indifferenti con i risultati suddetti.

Esso è facilmente resinificabile; i liquidi dove si produce lo

([1]) Reissert, l. c.

sdoppiamento idrolitico presentano dapprima una fluorescenza giallo-verdastra che scompare con un eccesso di HCl ([1]).

Ottenuto per decomposizione con HCl da una soluzione d'indossilsolfato, si altera rapidamente e si trasforma in una massa bruna amorfa che contiene più o meno d'indigotina ([2]) o rosso d'indossile, che sarebbe costituita d'indirubina assieme a bruno d'indaco ([3]). La seguente esperienza rende ancora più probabile la costituzione indossilica del nuovo etere.

Se si riscalda a ricadere il prodotto per circa 1 ora con HCl che contenga un po' di cloruro ferrico e poi dopo raffreddamento si agita con cloroformio, questo assume una bella colorazione rossa, un po' bruna, che fa pensare al rosso d'indaco (indirubina). La soluzione cloroformica mostra infatti uno dei più importanti caratteri che è comune sia all'indirubina che all'indigotina (bleu d'indaco), cioè l'inalterabilità delle loro soluzioni, ordinariamente cloroformiche, quando vengono agitate cogli acidi (HCl) e con gli alcali (NaOH) diluiti ([4]).

Il saggio può esser fatto, e venne così eseguito, in provetta e su qualche centigr. di prodotto di cui ancora disponevo; per cni non mi è stato possibile di vedere se assieme ad indirubina vi fosse anche indigotina.

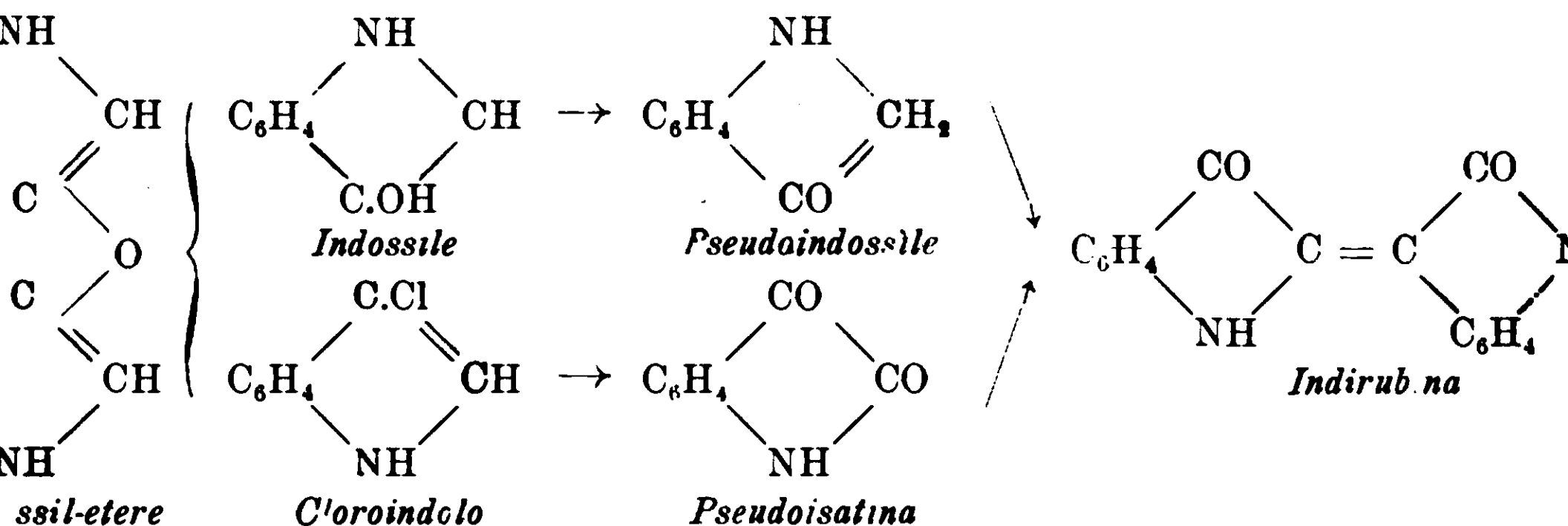
La formazione però anche soltanto della prima, trova facile spiegazione ammettendo che la scissione idrolitica dell'etere avvenga, con meccanismo comune ad altri eteri, con produzione d'indossile da una parte e di cloro-indolo dall'altra; questo ossidandosi, al pari dell'indolo libero, ad isatina, conduce per successiva copulazione all'indirubina.

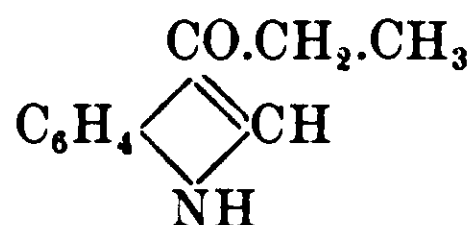
Lo schema seguente riassume l'insieme delle reazioni sudette:

([1]) D. Vorlander e B. Doscher, Berichte, *35*, 1701.

([2]) E. Baumann e L. Brieger, Zeitschr. phys. Chem., *3*, 254. E. Baumann e F. Tiemann, Berichte, *12*, 1098 e 1192.

([3]) L. C. Maillard, « L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en derivent ». Paris, Schleicher, 1903; Zeitschr. phys. Chem., *41*, 437. Journal de Pharm. et Chem., *27*, 427.

([4]) Maillard, l. c.

senza escludere l'altra possibile condensazione fra molecole di solo indossile con produzione d'indigotina, o l'ossidazione dell'indossile ad isatina, come avviene ad esempio con l'etere etilico dell'acido indossilico, e lo stesso etere indossilico:

$$C_6H_4 \langle \, CO.CH_2.CH_3 \,/\, CH \,/\, NH \, \rangle$$

L'uno e l'altro non si ossidano ad indaco in soluzione alcalina; si trasformano invece per debole riscaldamento con $Fe_2Cl_6$ ed HCl oltre che in indaco, anche in isatina ([1]).

***

L'esistenza intanto di un etere indossilico che si forma direttamente dall'indolo per lenta autossidazione di quest'ultimo mediante l'ossigeno atmosferico, richiama uno dei problemi più importanti nel dominio biologico, sia dell'uomo che degli animali superiori, che in quello di alcuni vegetali; il meccanismo d'ossidazione cioè dell'indolo per arrivare alle sostanze cromogene, generatrici delle materie coloranti che fanno capo al gruppo dell'indaco.

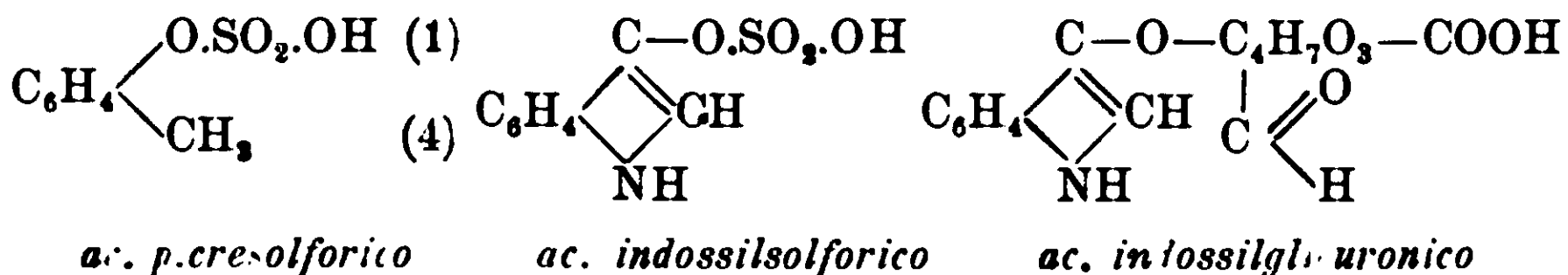
Presente negli organismi animali in seguito a degradazione triptofanica e ad altri processi naturali, o perchè somministrato, si ammette che l'indolo venga ossidato direttamente nel fegato ad indossile ([2]), e questo, con meccanismo analogo a quello che avviene con i fenoli, si combina all'acido solforico ed all'acido glicuronico

([1]) A. Baeyer, Berichte, *14*, 1741 (1881).

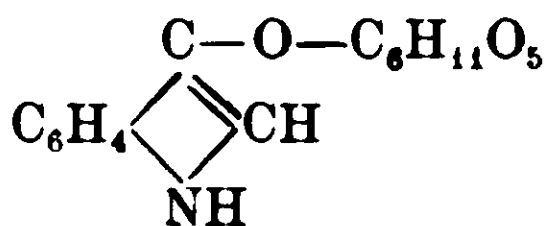
([2]) Cl. Gautier, C. R. Soc. Biol., *64*, 1022; idem e Ch. Hervieux, ibidem *62*, 201; J. de Physiol. e Pathol. gen., *10*, 593; Ch. Hervieux, These doct. Sciences. Paris, 1908.

(se l'indossile è in eccesso) per dare l'acido indossilsolforico ed eventualmente l'acido indossilglicuronico:

$$C_6H_4\begin{cases} O.SO_2.OH & (1) \\ CH_3 & (4) \end{cases} \qquad \begin{array}{c} C{-}O.SO_2.OH \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ NH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C{-}O{-}C_4H_7O_3{-}COOH \\ C_6H_4\langle\rangle CH \quad C\begin{smallmatrix} {/\!\!/}O \\ \backslash H \end{smallmatrix} \\ NH \end{array}$$

*ac. p.cresolforico* — *ac. indossilsolforico* — *ac. indossilglicuronico*

che vengono eliminati per i reni.

Nelle piante invece è l'indacano:

$$\begin{array}{c} C{-}O{-}C_6H_{11}O_5 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ NH \end{array}$$

o indossilglucoside che vi si riscontra. Questo per azione di fermenti si sdoppia in glucosio ed indossile che per azione dell'ossigeno dell'aria si trasforma in indaco; parimenti l'acido indossilsolforico e l'acido indossilglicuronico, per scissione idrolitica (più difficilmente il primo del secondo) forniscono l'indossile; da cui i processi d'indiguria bleu e rossa che si osservano in alcune urine.

Ora quali elementi hanno servito a far formulare in tal modo l'ossidazione dell'indolo e la successiva formazione degli eteri suddetti? Essi sono due. Il primo è venuto dal fatto che fino ad oggi tutti i metodi di ossidazione diretta e moderata dell'indolo non hanno condotto che o all'indaco o all'indossile [1]; il secondo è sorto dall'analogia che si è voluta riscontrare con la eterificazione solforica o glicuronica del fenolo e dei suoi omologhi.

Fin dal 1875 M. Nencki [2], prima ancora cioè che venisse scoperto l'indossile, aveva ottenuto infatti dell'indigotina per azione dell'ozono sull'indolo. Sorsero così in seguito alcuni brevetti industriali per la trasformazione dell'indolo in indigotina, sia per azione diretta

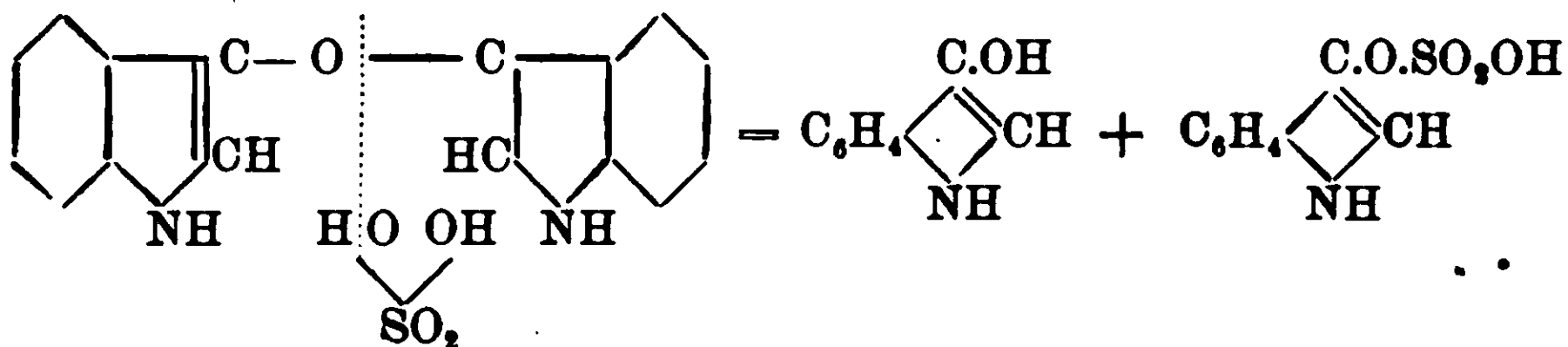
[1] Col miscuglio cromico, l'acido cloridrico e gli ipocloriti, l'indolo dà luogo a prodotti mal definiti; con l'acido nitrico poi, come è noto, non si ha azione ossidante, ma formazione di un precipitato rosso di nitrato di nitrosoindolo, se assieme all'acido nitrico vi è presente acido nitroso. Vedi, M. Nencki, Berichte, *6*, 1577 (1874).

[2] Berichte, *8*, 722 (1875).

dell'ossigeno atmosferico attivato da sostanze appropriate (solfito e bisolfito di sodio ([1]), sia per azione dell'acido monopersolforico ([2]).

Questo concetto poi della formazione dell'indossile per ossidazione diretta dell'indolo anche negli organismi animali e vegetali trovò ancora conferma in un lavoro più recente di Ch. Porcker ([3]), essendo riuscito per azione dell'acqua ossigenata sull'indolo a metter in evidenza la formazione immediata dell'indossile prima di passare all'indaco.

La questione quindi così come è sorta e si è sostenuta non ha sull'elemento di ossidazione che un solo dato di fatto; il non esser riusciti, cioè, fino ad ora, per ossidazione diretta, in vitro, dall'indolo a separare un prodotto d'ossidazione inferiore a quello dell'indossile. Coll'isolamento quindi dell'indossiletere sorge spontanea la supposizione o che sia tale prodotto il primo composto d'ossidazione dell'indolo nell'organismo o che si formi contemporaneamente all'indossile o che si arrivi a questo solo in seguito ad uno sdoppiamento idrolitico provocato dall'$H_2SO_4$.

$$\underset{\text{NH}}{C_6H_4}\!\!\begin{matrix}C-&O&-C\\ CH & H\,O\;\;OH & HC\\ & SO_2 & \end{matrix}\!\!\underset{\text{NH}}{C_6H_4} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.OH\\ \\ NH\end{matrix}\right\rangle CH + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.O.SO_2OH\\ \\ NH\end{matrix}\right\rangle CH$$

con produzione contemporanea cioè di acido indossilsolforico.

Nel lavoro successivo riporterò alcuni fatti che a mio avviso confermano questi miei concetti, e quando avrò descritto anche il prodotto d'autossidazione dello scatolo ne farò pure risultare la sua importanza biologica.

([1]) Badische Anilin und Sodafabrik, D. R. P. Kl., 22, n. 132405.
([2]) Bulletin, *5*, 526 (1909).
([3]) Bulletin, *5*, 526 (1909).

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università, Marzo 1916.

## Una nuova reazione delle aldeidi.

Nota di R. de FAZI.

Le aldeidi, come è noto, dànno con certi composti organici, delle reazioni, alcune delle quali sono caratteristiche, altre invece, vengono anche fornite da sostanze di costituzione chimica diversa.

Però fino ad oggi non era conosciuta una reazione che distinguesse le aldeidi alifatiche dalle aromatiche, e che fosse anche fornita dagli aldosi. Spero di essere riuscito a risolvere questo problema.

I.

Le aldeidi cicliche dànno con l'acenaftene, per aggiunta di qualche goccia di acido solforico concentrato una colorazione rosso viola, colorazione che è quasi sempre preceduta da un bel colore verde intenso.

Questa reazione, come si può osservare dalle esperienze notate nelle tabelle N. I, II, III, IV, V e VI. è di una grande sensibilità.

Bastano delle traccie di aldeide perchè la colorazione sia notevole, e pur avvenendo dopo qualche minuto, rimane inalterata per parecchi giorni.

Dopo molte prove eseguite con varie aldeidi, disciolte in solventi diversi, e di concentrazioni note, ho potuto osservare come il miglior metodo per eseguire la reazione è il seguente:

L'aldeide e l'acenaftene è bene che siano disciolte in cloroformio. La soluzione cloroformica del reattivo non deve contenere molto acenaftene (1 $^0|_0$ circa). Si aggiungono pochissime goccie della soluzione dell'aldeide e due o tre goccie del reattivo, poi si versa lentamente 1 $cm.^3$ di acido solforico concentrato. Se non si agita, si vede comparire tra la superficie di separazione della soluzione cloroformica e dell'acido solforico, prima un anello verde e poi rosso viola. Invece, se si agita, tutto l'acido solforico si colora in verde, e poi dopo qualche minuto passa al rosso viola. Colorazione finale e caratteristica che permane anche per parecchi giorni.

Se la quantità di aldeide è notevole la colorazione è intensissima, tanto da non poter essere osservata così bene come quando si opera su piccole quantità.

Gettando in acqua la soluzione solfòrica, la colorazione scompare.

Era interessante separare i composti che si formano per spiegare

l'andamento della reazione e dimostrare la costituzione della sostanza colorata. ma fino ad oggi tutti i tentativi fatti non mi hanno dato alcun risultato.

Per azione dell'acido solforico concentrato sull'acenaftene e sull'aldeide benzoica, vanillica, piperonilica ed altre, si ha la colorazione, ma gettando la soluzione in acqua non ho potuto isolare alcun composto.

Così pure avendo sostituito all'acido solforico, l'anidride fosforica.

Se si disciolgono in benzolo disseccato sul sodio, acenaftene e aldeide benzoica, per es., e si fa agire l'anidride fosforica a b. m., per qualche ora, la soluzione si colora intensamente in verde, ma non si riesce a separare alcun composto.

Così pure impiegando come condensante KOH o NaOH; o facendo agire l'etilato sodico.

Da questi tentativi si comprende molto facilmente come io abbia pensato, ed era naturale, ad un possibile prodotto di condensazione tra le aldeidi e l'acenaftene; tanto più se si osserva che l'acido solforico, a freddo, agisce, molto probabilmente da disidratante.

Sarebbe stato più interessante separare i composti che si formano in questa reazione, ma pur tuttavia questo non mi ha scoraggiato nella ricerca di una interpretazione di tale colorazione.

## II.

Mi è sembrato utile, inoltre, notare la sensibilità di questa reazione. Ho perciò eseguito esperienze con l'aldeide benzoica, furfurica e vanillica.

Come si può osservare dalle tabelle qui accluse, le mie ricerche pur non avendo lo scopo di determinare il limite della colorazione, mi hanno però servito a dare un'idea della sensibilità della reazione.

L'aver segnato il tempo necessario prima che avvengano le colorazioni verde e rosso viola, può sembrare cosa superflua, se non addirittura inutile. Bisogna però pensare che la colorazione non appare con la stessa velocità quando si impieghi, il reattivo o l'aldeide, in eccesso.

Con questo voglio dire che bisognerebbe aggiungere all'aldeide quella quantità di acenaftene che può reagire, altrimenti la colorazione viola non è immediata perchè a questa si sovrappongono o la

colorazione che l'aldeide stessa può dare con acido solforico conc., o quella che l'acenaftene dà con lo stesso acido.

Quanto io qui affermo è evidente: in ogni modo le esperienze eseguite lo hanno anche dimostrato.

Basta leggere, per es., la tabella IV: quando ho impiegato 3 cc. di una determinata soluzione di aldeide vanillica e ho aggiunto poi 1 cc. di una soluzione nota di acenaftene, la colorazione verde è apparsa dopo 30" ed è durata 400", cioè sono stati necessari 430" prima che si notasse la colorazione rosso viola. Mentre avendo egualmente impiegato 3 cc. della stessa soluzione di aldeide vanillica e soltanto 0,30 cc. della soluzione di acenaftene, sono passati 55" prima che apparisse la colorazione verde, ma dopo soli 200" si è avuta un'intensa colorazione rosso viola. E così pure in altre esperienze.

In questi casi è in eccesso l'acenaftene, e quindi la colorazione verde è, molto probabilmente, la sovrapposizione dei colori rosso viola, dovuto alla reazione, e giallo, colore della soluzione solforica di acenaftene.

È bene sapere che questo idrocarburo, non nella piccola quantità che io impiego in questa reazione, ma in quantità più notevoli, si colora in giallo, e se è lasciato alla luce per parecchi giorni, anche in bleu intenso.

## I. — ALDEIDE BENZOICA.

Gr. 2.0332 di acenaftene in 100 cc. di cloroformio.
Gr. 0.1948 di aldeide benzoica in 100 cc. di cloroformio.

TABELLA N. I.

| Cc. della solnz. di aldeide benzoica | Aldeide benzoica in peso | Cc. della solnz. di acenaftene | Acenaftene in peso | Cc. di $H_2SO_4$ | t | Durata della colorazione verde | T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2.00 | Gr. 0.003896 | 0.50 | Gr. 0.010186 | 1.00 | — | — | Coloraz. rosso viola immediata |
| 1.50 | » 0.002922 | 0.50 | » 0.010186 | 1.00 | — | — | » |
| 1.00 | » 0.001948 | 0.50 | » 0.010186 | 1.00 | 2' | 2' | 4' |
| 0.90 | » 0.0017532 | 0.40 | » 0.0081328 | 1.00 | 5' | 20' | 25' |
| 0.50 | » 0.000974 | 0.20 | » 0.0040664 | 0.50 | 5' | 30' | 35' |
| 0.40 | » 0.0007792 | 0.20 | » 0.0040664 | 0.30 | 5' | 35' | 40' |
| 0.20 | » 0.0003896 | 0.20 | » 0.0040664 | 0.50 | 5' | 42' | 47' |
| 0.10 | » 0.0001948 | 0.10 | » 0.0020332 | 0.50 | 5' | 1'.10' | 1'.15' |

t = Tempo necessario prima che avvenga la colorazione verde.
T = » » » » » » » rosso viola.

## II. — ALDEIDE BENZOICA.

Gr. 2.0332 di acenaftene in 100 cc. di cloroformio.

Gr. 0.0974 di aldeide benzoica in 100 cc. di cloroformio.

TABELLA N. II.

| Cc. della soluz. di aldeide benzoica | Aldeide benzoica in peso | Cc. della soluz. di acenaftene | Acenaftene in peso | Cc. di $H_2SO_4$ | t | Durata della colorazione verde | T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.50 | Gr. 0.001461 | 0.50 | Gr. 0.010186 | 1.00 | 5' | 20' | 25' |
| 1.00 | » 0.000974 | 0.40 | » 0.0081328 | 1.00 | 5' | 30' | 35' |
| 0.80 | » 0.0007792 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 10' | 45' | 55' |
| 0.60 | » 0.0005844 | 0.20 | » 0,0040664 | 1.00 | 10' | 45' | 55' |
| 0.50 | » 0.000487 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 8' | 40' | 48' |
| 0.40 | » 0.0003896 | 0 20 | » 0.0040664 | 1.00 | 5' | 60' | 65' |
| 0.20 | » 0.0001948 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 3' | 85' | 88' |
| 0.10 | » 0.0000974 | 0.20 | » 0 0040664 | 1.00 | 2' | 120' | 122' |

## III. — ALDEIDE BENZOIÇA.

Gr. 2.0332 di acenaftene in 100 cc. di cloroformio.

Gr. 0.0078 di aldeide benzoica in 100 cc. di cloroformio.

TABELLA N. III.

| Cc. dolla soluz. di aldeide bonzoica | Aldeide benzoica in peso | Cc. della soluz. di acenaftone | Acenaftene in peso | Cc. di $H_2SO_4$ | t | Durata della colorazione verde | T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3.00 | Gr. 0.000234 | 1.00 | Gr. 0.020332 | 2.00 | 45' | 90' | 135' |
| 2.50 | » 0.000195 | 1.00 | » 0.020332 | 2.00 | 45' | 90' | 135' |
| 2.00 | » 0.000156 | 0.50 | » 0.010186 | 1.00 | 50' | 5' | 55' |
| 1.50 | » 0.000117 | 0.50 | » 0.010186 | 1.00 | 70' | 50' | 120' |
| 1.00 | » 0.000078 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 90' | 150' | 240' |
| 0.50 | » 0.000039 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 100' | 190' | 290' |
| 0.20 | » 0.0000156 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 120' | 220' | 340' |
| 0.10 | » 0.0000078 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 120' | 480' | 600' |

## IV. — ALDEIDE VANILLICA.

Gr. 2.0332 di accnaftene in 100 cc. di cloroformio.

Gr. 0.0964 di aldeide vanillica in 100 cc. di cloroformio.

Tabella N. IV.

| Cc. della soluz. di aldeide vanillica | Aldeide vanillica in peso | Cc. della soluz. di acenaftene | Acenaftene in peso | Cc. di $H_2SO_4$ | t | Durata della colorazione verde | T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3.00 | Gr. 0.002892 | 1.00 | Gr. 0.020332 | 1.00 | 30' | 400' | 430' |
| 3.00 | » 0.002892 | 0.30 | » 0.0060996 | 1.00 | 55' | 145' | 200' |
| 4.00 | » 0.003856 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 65' | 132' | 197' |
| 2.50 | » 0.00241 | 0.50 | » 0.010186 | 1.00 | 35' | 240' | 275' |
| 2.50 | » 0.00241 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 65' | 145' | 210' |
| 2.00 | » 0.001928 | 0.50 | » 0.010186 | 1.00 | 40' | 200' | 240' |
| 2.00 | » 0.001928 | 0.10 | » 0.0020332 | 1.00 | 70' | 130' | 200' |
| 1.50 | » 0.001446 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 40' | 185' | 225' |
| 1.20 | » 0.0011568 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 50' | 280' | 330' |
| 1.00 | » 0.000964 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 52' | 325' | 377' |
| 0.80 | » 0.0007712 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 50' | 240' | 290' |
| 0.50 | » 0.0004820 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 35' | 300' | 335' |
| 0.40 | » 0.0003856 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 30' | 280' | 310' |
| 0.20 | » 0.0001928 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 30' | 275' | 305' |
| 0.10 | » 0.0001928 | 0.10 | » 0.0020332 | 1.00 | 25' | 240' | 265' |

## V. — FURFUROLO.

Gr. 2.0332 di acenaftene in 100 cc. di cloroformio.

Gr. 0.0616 di furfurolo in 100 cc. di cloroformio.

TABELLA N. V.

| Cc. della soluz. di furfurolo | Furfurolo in peso | Cc. della soluz. di acenaftene | Acenaftene in peso | Cc. di $H_2SO_4$ | t | Durata della colorazione verde | T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4.00 | Gr. 0.002464 | 0.40 | Gr. 0.0081328 | 1 | — | — | Col. rosso viola imm. |
| 3.50 | » 0.002156 | 0.30 | » 0.0060996 | 1 | — | — | » |
| 3.00 | » 0.001848 | 0.20 | » 0.0040664 | 1 | — | — | » |
| 2.50 | » 0.001540 | 0.20 | » 0.0040664 | 1 | 30' | 10' | 40' |
| 2.00 | » 0.001232 | 0.20 | » 0.0040664 | 1 | 35' | 15' | 50' |
| 1.80 | » 0.0011088 | 0.20 | » 0.0040664 | 1 | 38' | 10' | 48' |
| 1.50 | » 0.000924 | 0.20 | » 0,0040664 | 1 | 15' | 33' | 48' |
| 1.00 | » 0.000616 | 0.10 | » 0.0020332 | 1 | 12' | 45' | 57' |
| 0.80 | » 0.0004928 | 0.10 | » 0.0020332 | 1 | 8' | 50' | 58' |
| 0.60 | » 0.0003696 | 0.10 | » 0.0020332 | 1 | 5' | 76' | 81' |
| 0.50 | » 0.0003080 | 0.10 | » 0.0020332 | 1 | 5' | 90' | 95' |
| 0.20 | » 0.0001232 | 0.10 | » 0.0020332 | 1 | 4' | 124' | 128' |
| 0.10 | » 0.0000616 | 0.10 | » 0.0020332 | | 10' | 348' | 358' |

## VI. — FURFUROLO.

Gr. 2.0332 di acenaftene in 100 cc. di clorotormio.

Gr. 0.00616 di furfurolo in 100 cc. di cloroformio.

TABELLA N. VI.

| Cc. della soluz. di furfurolo | Furfurolo in peso | Cc. della soluz. di aconaftene | Acenaftene in peso | Cc. di $H_2SO_4$ | t | Durata della oolorazione verde | T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3.00 | Gr. 0.0001848 | 0.20 | Gr. 0.0040664 | 1.00 | — | — | Col. rosso viola imm |
| 2.50 | » 0.0001540 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | — | — | — |
| 2.00 | » 0.0001232 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | — | — | — |
| 1.50 | » 0.0000924 | 0.20 | » 0.0040664 | 1.00 | 35' | 38' | 73' |
| 1.00 | » 0.0000616 | 0.10 | » 0.0020332 | 1.00 | 25' | 102' | 127' |
| 0.80 | » 0.00004928 | 0.10 | » 0.0020332 | 1.00 | 20' | 195' | 215' |
| 0.50 | » 0.00003080 | 0.10 | » 0.0020332 | 1.00 | 20' | 320' | 340' |
| 0.20 | » 0.00001232 | 0.10 | » 0.0020332 | 1.00 | 15' | 350' | 365' |
| 0.10 | » 0.00000616 | 0.10 | » 0.0020332 | 1.00 | 18' | 480' | 498' |

È da preferirsi l'acenaftene in soluzione cloroformica, perchè anche dopo qualche mese (come io ho provato) la soluzione rimane quasi scolorata.

La reazione con le aldeidi, avviene egualmente bene se si versa un cristallino di acenaftene in acido solforico concentrato, e poi si aggiungono piccole quantità di aldeide.

Ho voluto accennare a queste esperienze perchè si sappia che non ho tralasciato di notare la colorazione che può fornire lo stesso reattivo in soluzione nell'acido solforico. Ho eseguito altre prove, ed ho potuto osservare che anche se si prende una soluzione di acenaftene in acido solforico. preparato da parecchio tempo, è chiarissimo il viraggio al rosso-viola come viene aggiunta l'aldeide.

Dalle ricerche eseguite si può concludere che la reazione è molto sensibile perchè la colorazione è ancora netta per piccole quantità di aldeide: Per l'aldeide benzoica sono arrivato (vedi tabella III) fino ad un minimo di gr. 0,0000078; per la vanillina gr. 0,000019 e per il furfurolo fino a gr. 0,000006.

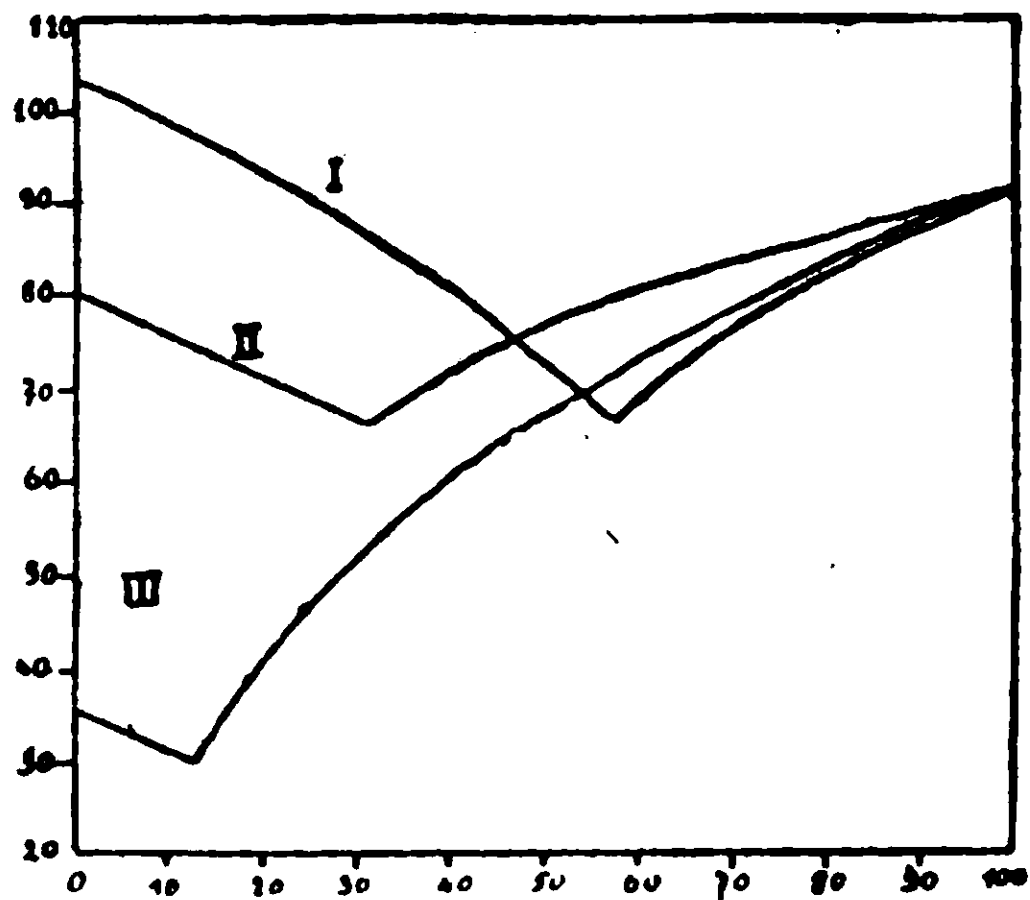
## III.

Mi sembrava interessante notare il comportamento dell' acenaftene con le aldeidi, senza l'azione di un disidratante, e in particolare dell'acido solforico.

Ho perciò studiato alcuni sistemi acenaftene-aldeide, con la speranza di ottenere composti di addizione.

Queste esperienze avevano maggiore interesse, perchè non erano mai stati osservati sistemi binari in cui uno dei componenti fosse un aldeide aromatica.

L'acenaftene invece era già stato impiegato con l'alcool metilico, etilico e propilico (1); con benzile (2); con cloroformio (3); con naftalina (4); con il p-nitro-toluene (5); con il toluene (6) e con l'α trinitrotoluene (7).

(1) Speyers. Americ. Jour. Soc. *14* (1902).
(2) Pawlewski. Bull. Accad. de Cracovie, 1⁰ marzo 1893.
(3) Speyers. loc. cit.
(4) Bugnet. C. R. *149*. p. 717.
(5) » »
(6) Speyers, loc. cit.
(7) Bugnet loc. cit.

Il I sistema, acenaftene-aldeide vanillica, non forma composto. I due rami della curva si incontrano in un punto eutettico, che solidifica alla temperatura di 67°5.

Anche il II sistema, acenaftene-aldeide p-nitrobenzoica, non presenta che eutettico, a 66°,8.

Durante l'esperienza ho notato che il miscuglio delle due sostanze dà, a caldo, una sensibile colorazione giallo arancio, che scompare per raffreddamento.

## I. — Sistema acenaftene-aldeide vanillica.

| Quantità di aldeide vanillica in gr. | Quantità di acenaftene in gr. | % in peso di aldeide vanillica | % in peso di acenaftene | Inizio della solidificazione | Temperature eutettiche |
|---|---|---|---|---|---|
| 10.8923 | 0 | 100 | 0 | 80°.2 | — |
| » | 0.8486 | 92.76 | 7.24 | 76 .3 | — |
| » | 1.5594 | 87.47 | 12.53 | 74 .1 | — |
| » | 3.5536 | 75.36 | 24.64 | 68 .8 | 68°.0 |
| » | 4.0464 | 72.89 | 27.11 | 67 .9 | 67 .8 |
| » | 5.7946 | 65.33 | 34.67 | 68 .9 | 67 .8 |
| » | 7.3274 | 59.77 | 40.23 | 72 .5 | 67 .7 |
| » | 8.6470 | 55.73 | 44.27 | 74 .3 | 67 .5 |
| » | 9.7586 | 52.74 | 47.26 | 75 .7 | 67 .7 |
| » | 11.1450 | 49.41 | 50.59 | 76 .8 | 67 .6 |
| » | 14.3894 | 43.08 | 56.92 | 79 .1 | 67 .8 |
| 0 | 10.1012 | 0 | 100 | 92°.5 | — |
| 0.7428 | » | 6.83 | 93.17 | 89 .4 | — |
| 2.8280 | » | 21.89 | 78.11 | 84 .6 | — |
| 4.2198 | » | 29.47 | 70.53 | 82 .8 | — |
| 6.4236 | » | 38.86 | 61.14 | 80 .1 | 71°.5 |
| 8.3446 | » | 45.26 | 54.74 | 77 .8 | 68 .9 |

## II. — Sistema acenaftene-aldeide p-nitro-benzoica.

| Quantità di aldeide p-nitro-benzoica in gr. | Quantità di acenaftene in gr. | % in peso di aldeide p-nitro-benzoica | % in peso di acenaftene | Inizio della solidificazione | Temperature eutettiche |
|---|---|---|---|---|---|
| 9.0244 | 0 | 100 | 0 | 103°.2 | — |
| » | 1.9822 | 81.96 | 18.04 | 93 .8 | — |
| » | 2.5520 | 77.93 | 22.07 | 91 .6 | — |
| » | 3.6786 | 71.06 | 28.04 | 87 .3 | 66°.9 |
| » | 4.1320 | 68.57 | 31.43 | 85 .8 | 66 .8 |
| » | 5.5162 | 62.06 | 37.94 | 81 .6 | 66 .8 |
| » | 6.3716 | 58.60 | 41.40 | 79 .1 | 66 .8 |
| » | 7.1764 | 55.70 | 44.30 | 76 .9 | 66 .8 |
| » | 7.8452 | 53.49 | 46.51 | 75 .2 | 66 .9 |
| » | 10.4772 | 46.28 | 53.72 | 68 .9 | 66 .9 |
| 0 | 9.2122 | 0 | 100 | 92°.5 | — |
| 0.4628 | » | 4.78 | 95.22 | 89 .9 | — |
| 1.5430 | » | 14.39 | 85.61 | 84 .5 | — |
| 2.8212 | » | 23.43 | 76.57 | 79 .1 | 68°.2 |
| 4.0152 | » | 30.37 | 69.63 | 75 .7 | 66 .8 |
| 4.9948 | » | 35.63 | 64.37 | 71 .0 | 66 .7 |
| 5.9672 | » | 39.31 | 60.69 | 68 .2 | 66 .8 |
| 6.7992 | » | 42.46 | 57.54 | 66 .9 | 66 .9 |
| 7.7020 | » | 45.52 | 54.48 | 68 .5 | 66 .9 |

III. — **Sistema acenaftene-aldeide piperonilica.**

| Quantità di aldeide piperonilica in gr. | Quantità di acenaftene in gr. | % in peso di aldeide piperonilica | % in peso di acenaftene | Inizio della solidificazione | Temperature eutettiche |
|---|---|---|---|---|---|
| 10.0598 | 0 | 100 | 0 | 35°.3 | — |
| » | 1.3536 | 88.17 | 11.83 | 30 .1 | 29°.9 |
| » | 2 3530 | 81.06 | 18.94 | 39 .2 | 30 .0 |
| » | 3.4328 | 74.57 | 25.43 | 47 .4 | 29 .9 |
| » | 3.9800 | 71.65 | 28.35 | 50 .7 | 29 .9 |
| » | 5.2368 | 65.75 | 34.25 | 55 .8 | 29 .9 |
| » | 6.1110 | 62.21 | 37.79 | 58 .9 | 30 .0 |
| » | 7.2684 | 58.05 | 41.95 | 61 .6 | 29 .9 |
| » | 8.2866 | 54.82 | 45.18 | 63 .8 | 29 .9 |
| » | 9.9810 | 50.20 | 49.80 | 66 .4 | — |
| » | 11.6036 | 46.45 | 53.55 | 68 .8 | — |
| 0 | 10.0564 | 0 | 100 | 92°.5 | — |
| 1.1264 | » | 10.02 | 89.98 | 86 .6 | — |
| 3.0500 | » | 23.26 | 76.74 | 80 .2 | — |
| 4.7894 | » | 32.26 | 67.74 | 76 .0 | — |
| 5.8434 | » | 36.73 | 63.27 | 73 .9 | — |
| 7.8562 | » | 43.83 | 56.17 | 70 .1 | — |
| 8.2743 (3) | » | 45.12 | 54.88 | 69 .3 | — |
| 9.7246 | » | 49.14 | 50.86 | 67 .2 | — |

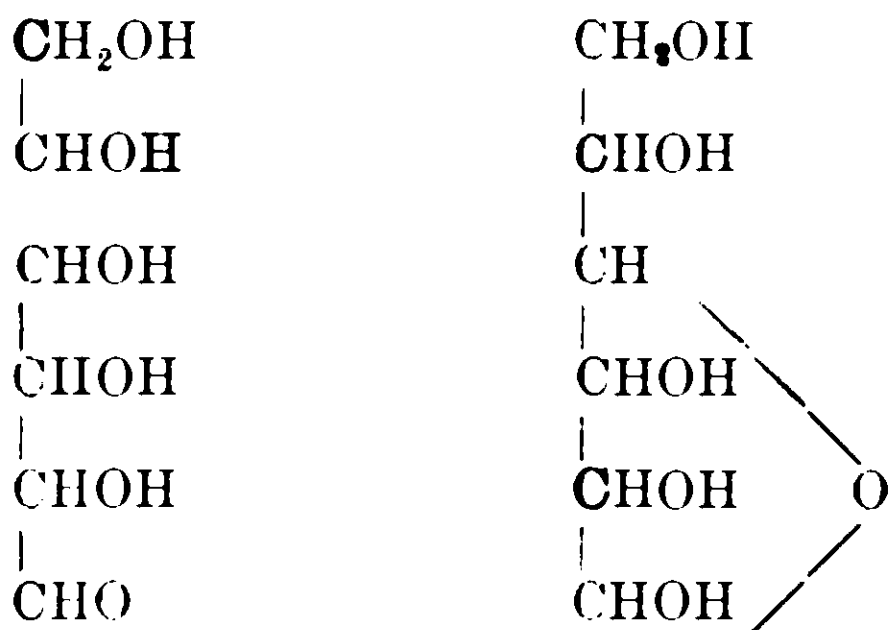
Il III sistema, acenaftene-aldeide piperonilica, non forma composto. I due rami della curva s' incontrano in un punto eutettico, a 29°. 9.

## IV.

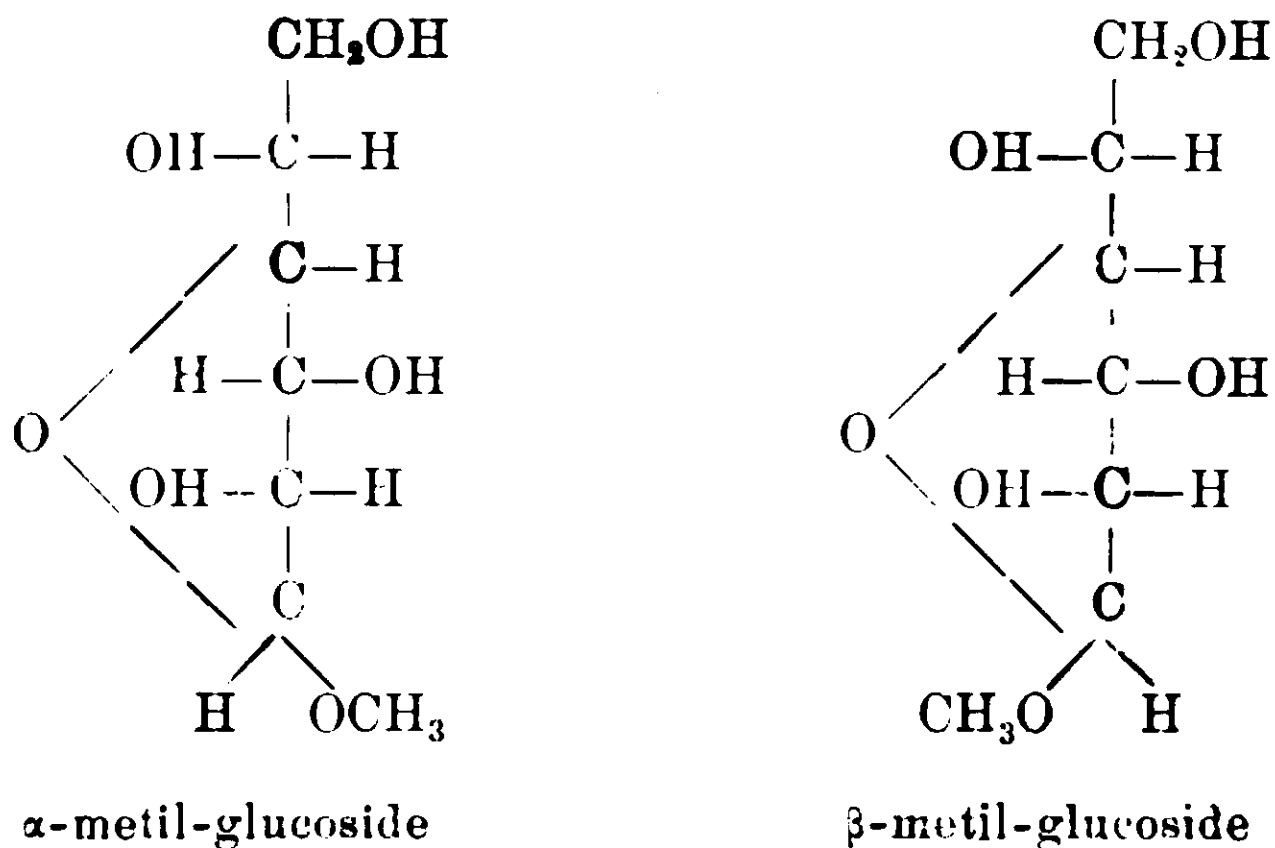
Gl aldosi però, come è noto, non dànno la reazione delle aldeidi, con l'acido nitroidrossilamminico.

Questa eccezione è stata spiegata con l'ammettere, che il gruppo aldeidico non sia libero, quasi a confermare la formula a catena chiusa proposta da Tollens.

Così per il glucosio, p. es.:

```
CH2OH          CH2OH
|              |
CHOH           CHOH
               |
CHOH           CH
|              |  \
CHOH           CHOH \
|              |     \
CHOH           CHOH    O
|              |     /
CHO            CHOH /
```

Questa ipotesi va anche bene d'accordo con la formazione degli α e β glucosidi.

Così per l'α e il β-metil-glucoside, si ammettono le due formule stereoisomere [1]:

α-metil-glucoside β-metil-glucoside

(1) Fischer. Ber. *26*, 2400, (1893).
» Ber. *29*. 1151 (1896).
» Ber. *27*. 2985, (1894).

Si conoscono però egualmente reazioni colorate per gli zuccheri riduttosi e poliosi, ma non sono comuni alle aldeidi in generale.

Questi composti, in presenza di acido solforico o cloridrico, dànno dei prodotti di condensazione colorati in rosso. violetto o bleu con molti fenoli, fra i quali specialmente i naftoli, la resorcina, la floroglncina, il pirogallolo e l'orcina [1]

Queste reazioni possono qualche volta servire alla ricerca qualitativa degli zuccheri.

La reazione di Molisch con l'α-naftolo è una delle più sensibili:

Questa reazione, secondo Molisch. è dovuta al furfurolo che si formerebbe per l'azione dell'acido solforico sullo zucchero.

I polialcoli non dànno colorazione.

Molisch [2] ha notato come il timolo nelle stesse condizioni dell'α–naftolo, dà una colorazione rossa.

Un'altra reazione colorata è data con la floroglucina. Questa, a caldo, dà con gli zuccheri riduttori, in presenza di HCl, una colorazione gialla che passa rapidamente al rosso. Reazione, particolarmente sensibile per i pentosi [3], dovuta a prodotti di condensazione [4].

La resorcina invece, in presenza di HCl concentrato, dà, a caldo, una colorazione rossa con i chetosi. [5] Secondo Fischer e Jennings [6] la stessa reazione può servire a riconoscere tutti gli zuccheri se si aggiunge un ossidante, come l'ossido di mercurio o l'ossido di argento in soluzione alcalina.

Questa reazione è più sensibile di quella di Molisch, con l'α-naftolo, ed è fornita anche da quei composti che sono capaci di dare zuccheri per idrolisi.

L'orcina si comporta in modo differente con i pentosi e con gli esosi.

(1) Ihl. Che. Z. *9*, 231.
» Ber. *18*, 128 (1885).
(2) Molisch. Monats. *7*, 198 e Ber. *19*, 746 (1886).
(3) Wheeler e Tollens B. *22*, 1046, (1889).
Alien e Tollens A. *260*, 289 (1890).
Bertrand. Bull. (3), *5*, 932; Bull. *6*, 259.
Tollens. Bull. *6*, 161.
(4) Couucler. Ber. *28*, 24, (1895).
(5) Selivanoff. B. *20*, 181 (1887).
(6) Fischer e Jennings. B. 27, 1355, (1894).

In soluzione cloridrica dà, a caldo, una colorazione violetta bluastra con i pentosi, invece, una colorazione rossa con gli esosi (1).

Questa reazione dell'orcina è stata impiegata da Bial (2) per la ricerca dei pentosi e dell'acido glucuronico nell'urina.

I pentosi inoltre dànno, a caldo, con la naftoresorcina e HCl, una colorazione rossa, con fluorescenza verdastra.

Ma, come si nota facilmente, queste reazioni colorate che molti zuccheri dànno con composti organici, in presenza di acidi, e quasi sèmpre a caldo, non vengono fornite dalle aldeidi in generale

Invece la reazione colorata che l'acenaftene dà per es. con l'aldeide vanillica è uguale a quella che dà con il glucosio.

Se ad una piccola quantità di glucosio si aggiungono due o tre goccie di una soluzione di acenaftene in cloroformio (1 %,) e 1 cm$^3$ di acido solforico concentrato, si ha, *a freddo*, prima una intensa colorazione verde, poi dopo circa 10 minuti una bella colorazione rosso viola.

Questa reazione è dovuta al gruppo aldeidico del glucosio, o a formazione di altri composti?

Gli acidi minerali agiscono sul glucosio provocando o una polimerizzazione, o una eterificazione; e infine anche la distruzione totale della sua molecola.

Ciò avviene tutte le volte che si riscalda una soluzione di glucosio con acido solforico o con acido cloridrico.

Si ha allora anche formazione di sostanze ulmiche, di acido formico e acido levulinico (3).

Il glucosio, sempre per l'azione prolungata degli acidi a caldo, è capace di dare notevoli quantità di acido levulinico e soltanto *piccolissime quantità di furfurolo* (4).

(1) Bertrand. Bull. (3), *5*, 932, e Bull. *6*, 259.
(2) Bial. Biochem. Zeitschr. *3*, 323, (1907).
» C. 1902 (2), 295.
» C. 1903 (2), 1025.
Lefèvre c Tolleus. Ber. *40*, 4520, (1907).
(3) Malaguti, Ann. de Ch. (2) *59*, 407.
Tollens, von Grote e Kehrer A. *206*, 207.
Tolleus, von Grote e Kehrer B. *10*, 1440. (1877).
Conrad e Guthzeit B. *19*, 2569 (1886).
Wehmer e Tollens B. *19*, 707, (1886).
Berthelot e Andrè, Ann. de Ch. (7), 11, 150.
Berthelot e Andrè C. R. *124*, 645.
(4) Tollens, Gaus e Stone B. *21*, 2148 (1888).

Il glucosio si discioglie nell'acido solforico concentrato, senza colorazione, formando eteri e prodotti di condensazione ([1]).

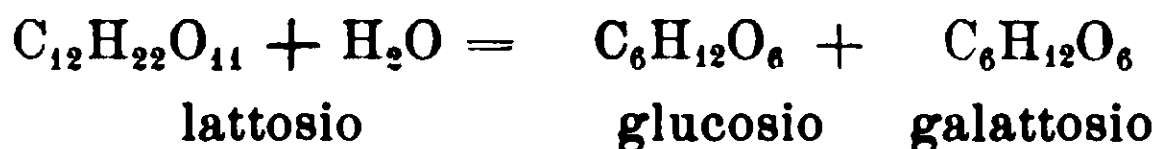
Quindi si potrebbe anche pensare che la colorazione che il glucosio dà con $H_2SO_4$ concentrato, a freddo, in presenza di acenaftene fosse dovuta al gruppo aldeidico libero; il che però non andrebbe d'accordo nè con la formula proposta dal Tollens. nè con la spiegazione data alla formazione degli $\alpha$ e $\beta$ glucosidi e tanto meno si comprenderebbe la ragione per cui non dà alcuna reazione con l'acido idrossilamminico.

Ma tutto ciò non deve meravigliare, poichè se la nuova reazione è così sensibile anche con il furfurolo, viene naturale di ammettere che l'acido solforico concentrato a freddo, è anche capace di trasformare il glucosio in piccole quantità di un'aldeide del tipo del furfurolo, la quale con l'acenaftene dà la caratteristica colorazione rosso viola.

***

Il lattosio si comporta come il glucosio. Con acenaftene e acido solforico dà, a freddo, prima la colorazione verde, poi. dopo qualche tempo quella rosso viola.

Questo aldoso per azione dell' acido solforico, a caldo, si idrolizza in glucosio e galattosio:

$$\underset{\text{lattosio}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{glucosio}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{galattosio}}{C_6H_{12}O_6}$$

Idrolisi che avviene a caldo. anche per azione dell'acido cloridrico (Pasteur ([2]), Soxlet ([3]), Kent e Tollens ([4]), e Ost ([5]).

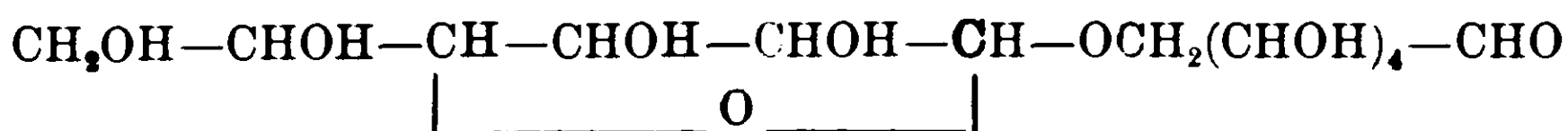
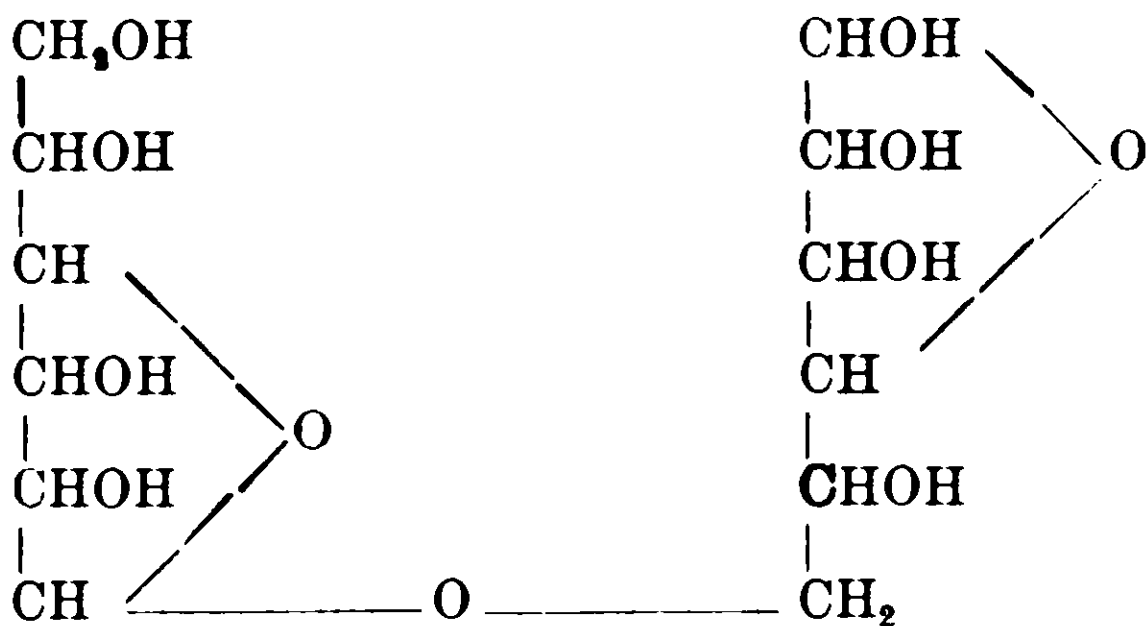
Inoltre il lattosio per azione degli acidi si decompone in acido formico e levulinico ([6]).

([1]) Peligot. Ann. Ch. e Phy (2) *67*, 166 (1838).
Musculus e Meyer C. R. *92*, 568.
Hönig. e Schubert. Monats *7*, 455.
([2]) Pasteur — C. R- *42*, 228, (1856).
([3]) Soxhlet - Jour. f. praxt. Chem., *21*, (2) 267, (1880).
([4]) Kent e Tollens - Ann. Chem. e Phys., *227*, 221, (1885)
([5]) Ost. B. *23*, 3006, (1890).
([6]) Rodeweald e Tollens - Ann. Chem. e Phys. *206*, 231, (1881).
Conrad e Guthzeit. B. *19*, 2844, (1886).

Non si spiegherebbe la reazioue colorata che fornisce con l'acenaftene, se non con l'ammettere che l'acido solforico conc. a freddo è capace di idrolizzare il lattosio; ed a sua volta, il glucosio o il galattosio che si formerebbe, darebbe quelle piccole quantità di aldeide alla quale si dovrebbe la colorazione.

Nel caso del lattosio essendo ammessa la sua formula con un gruppo aldeidico libero, si potrebbe anche attribuire a questo la caratteristica colorazione, tanto più se si tien conto del nucleo chiuso già esistente nella molecola:

$$CH_2OH-CHOH-CH-CHOH-CHOH-CH-OCH_2(CHOH)_4-CHO$$

(con ponte O tra i due CH)

Benchè il CHO libero è stato, in certo modo, dimostrato [1] non sarebbe da meravigliarsi che il residuo del glucosio, nella molecola del lattosio, non abbia il gruppo aldeidico libero, ma l'ossigeno a cavallo:

Se si prende qualche milligrammo di lattosio e si aggiungono poi due o tre goccie di acenaftene (soluz. cloroformica all'1 $^0|_0$) e 1 $cm^3$ di acido solforico concentrato, dopo qualche minuto si ha intensa colorazione verde, e soltanto dopo circa 40 minuti, si nota una bella colorazione rosso viola.

Se questa fosse dovuta al gruppo CHO del lattosio, non vi sarebbe alcuna ragione per cui tale reazione debba avvenire dopo un certo tempo. Questo fatto si può considerare come una conferma che l'acido solforico conc., anche a freddo, è capace di idrolizzare il lattosio e a sua volta, agendo sul glucosio, dà quelle piccole quantità di-

(1) Fischer Ber. *26*, 2405, (1893).

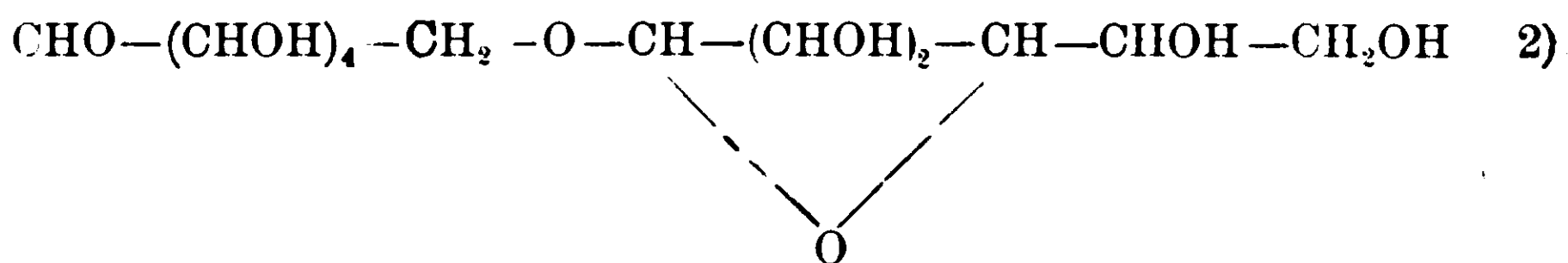
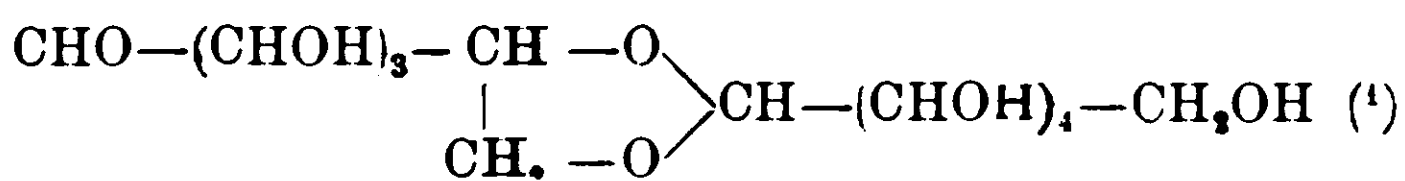
aldeide del tipo del furfurolo che forniscono la caratteristica colorazione rosso viola.

Il maltosio dà la reazione come il glucosio ed il lattosio. Anzi mentre per quest'ultimo è necessario, come ho già detto, un certo tempo prima che si noti la colorazione rosso viola, per il maltosio è molto più rapida.

Se si prendono alcuni milligrammi di questo aldoso e 1 $cm^3$ di acido solforico conc. come si aggiungono due o tre goccie della soluzione cloroformica di acenaftene si ha immediatamente una forte colorazione verde e poi dopo 3 o 4 minuti si nota un'intensa colorazione rosso viola.

Date le formule di costituzione attribuite al maltosio

$$\begin{matrix} CHO-(CHOH)_3-CH-O \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CH_2-O \end{matrix} \!\!>\! CH-(CHOH)_4-CH_2OH \quad (1)$$

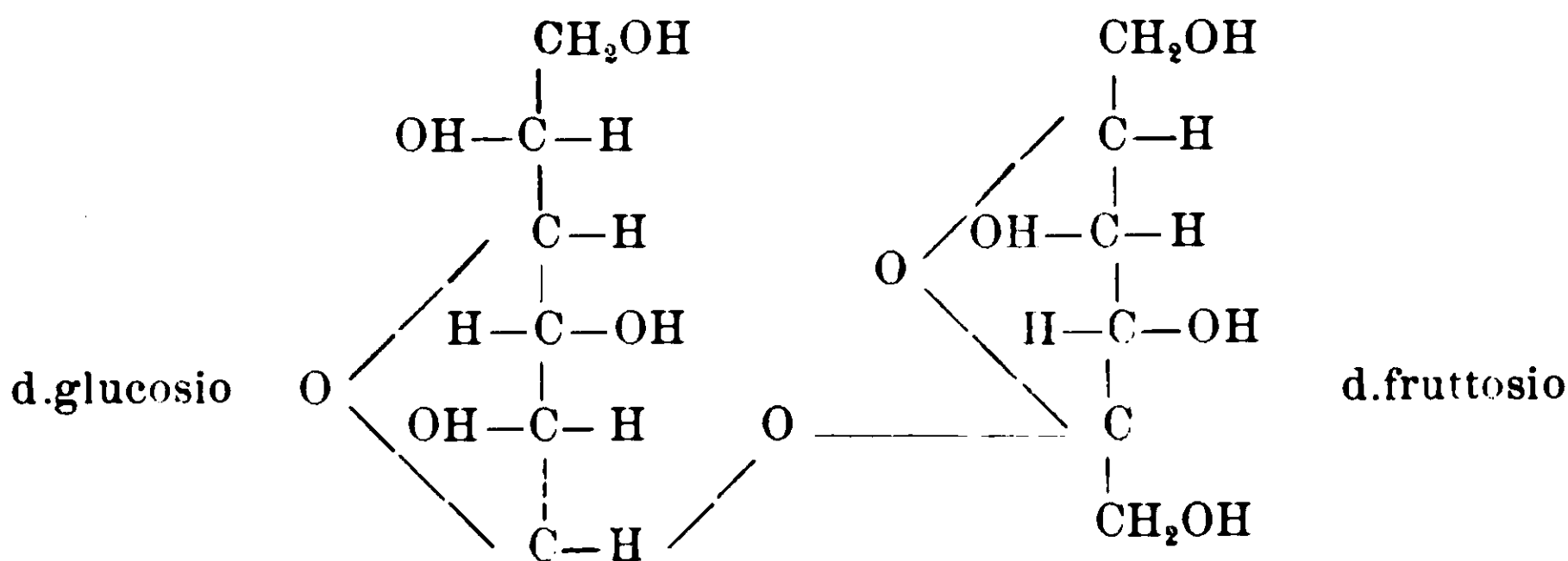
$$CHO-(CHOH)_4-CH_2-O-\underbrace{CH-(CHOH)_2-CH}_{O}-CHOH-CH_2OH \quad 2)$$

non si può dire con certezza se la reazione è dovuta al CHO libero (poichè è già presente un nucleo chiuso, che sembra indispensabile perchè la colorazione avvenga) o all'aldeide che si formerebbe per l'azione dell'acido solforico sul glucosio, ottenuto a sua volta per idrolisi, dal maltosio stesso.

Se la reazione con l'acenaftene fosse stata caratteristica per gli aldosi, si poteva anche pensare che la formula lattonica, attribuita a molti aldosi, fosse stata accettata non soltanto perchè andava bene d'accordo con molti fatti, ma ancora più, direi quasi, per comodità di molte reazioni o meglio, perchè in certo modo, poteva servire ad appoggiare alcune ipotesi e spiegare certi comportamenti degli aldosi, ma l'avere avuto la stessa colorazione, con il saccarosio, e quello che più colpisce, con il cellulosio, lascia molto incerta se non l'esclude completamente l'ipotesi che questa reazione che l'acenaften dà con gli aldosi sia dovuta al gruppo CHO.

(1) Fischer e Meyer B. *22*. 1941
(2) Fischer - B. *26* 2400

Dall'insieme dei fatti io sono trasportato ad ammettere che questa colorazione, uguale a quella che forniscono tutte le aldeidi cicliche sia dovuta a prodotti di decomposizione degli aldosi, e molto probabilmente, a formazioni di aldeidi del tipo del furfurolo.

La reazione che dà il saccarosio si spiega facilmente.

La costituzione di questo idrato di carbonio non è ancora certissima, ma viene rappresentato con la formula proposta da Fischer [1]

È noto, che il saccarosio si idrolizza facilmente trasformandosi in una mescolanza di d. glucosio e d. fruttosio; si ha cioè, in questo modo, quello che comunemente si chiama zucchero invertito.

Questo idrato di carbonio, dal punto di vista della sua rapida idrolisi, è il meno stabile di tuti i poliosi conosciuti.

Si comprende perciò molto chiaramente come l'acido solforico conc. idrolizza il saccarosio : e il d. glucosio che si forma, fornisce alla sua volta, come ho già detto, la reazione con l'acenaftene.

Anzi, con il saccarosio, la colorazione rosso viola si ha quasi immediatamente. Quello che avviene poi con il cellulosio, merita di essere notato in modo speciale.

Se si getta della cellulosa ridotta in piccoli pezzi, in un recipiente contenente qualche c. c. di acido solforico concentrato, e si aggiungono poi poche goccie di acenaftene (in soluzione cloroformica) si ha subito una forte colorazione verde e dopo circa 30 minuti appare la caratteristica colorazione rosso viola.

A che cosa si deve attribuire questa reazione? Non è possibile pensare, nel caso del cellulosio, a gruppi aldeidici liberi. Io sono propenso a credere che in questo caso si ha formazione di furfurolo.

(1) Fischer B. **26**, 2405 (1893).

Dalle ricerche eseguite e dai fatti osservati si può quindi concludere che la colorazione rosso viola con l'acenaftene e acido solforico concentrato viene fornita:

1) Dagli aldosi.

2) Da gli altri idrati di carbonio, capaci di formare furfurolo o aldeidi di questo tipo, per l'azione dell'acido solforico, conc., a freddo.

V.

Ho in corso degli studi sulle colorazioni che avvengono per azione dell'acido solforico su alcune sostanze organiche, per tentare di dimostrare se queste sono dovute al gruppo CO—CH=CH (sia streptostatico, sia ciclostatico) o se è sufficiente il gruppo C=C (sia streptostatico, sia ciclostatico) qualora questi composti hanno speciali aggruppamenti molecolari.

Queste esperienze, che saranno pubblicate a suo tempo, mi hanno condotto a notare la colorazione che forniscono le aldeidi, con acenaftane e acido solforico.

Non avendo però potuto separare i composti che si formano in questa reazione ho cercato di spiegare in qualche modo la ragione della colorazione, con l'aiuto dei fatti osservati e qui già enunciati.

Così lo studio dei sistemi binari acenaftene-aldeide, avevano per me un grande interesse per stabilire se si formavano dei prodotti intermedi di addizione, perchè in questo caso mi sarebbe stato molto utile notare quante erano le molecole dei componenti che entravano a formare il composto.

Ma purtroppo, come ho già detto, non ho avuto alcun risultato.

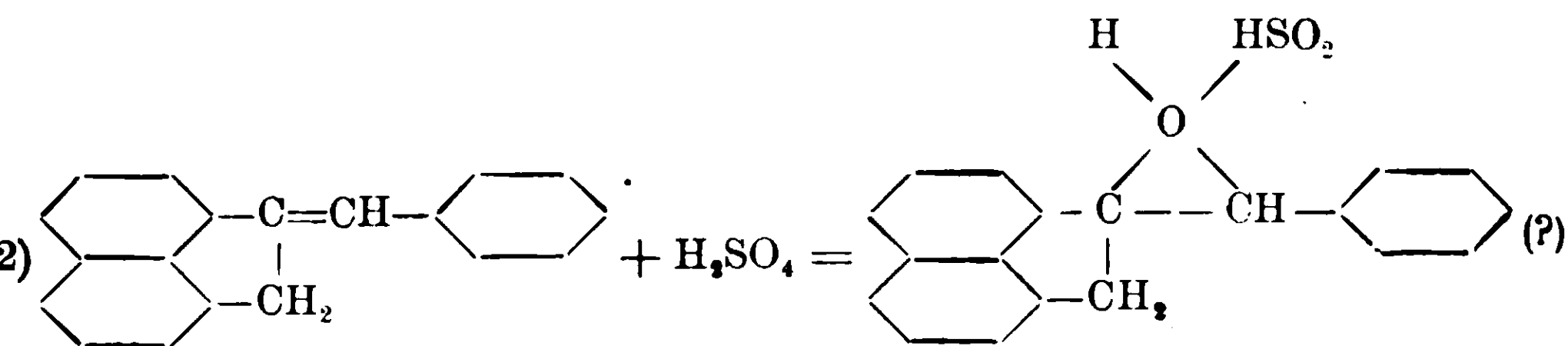
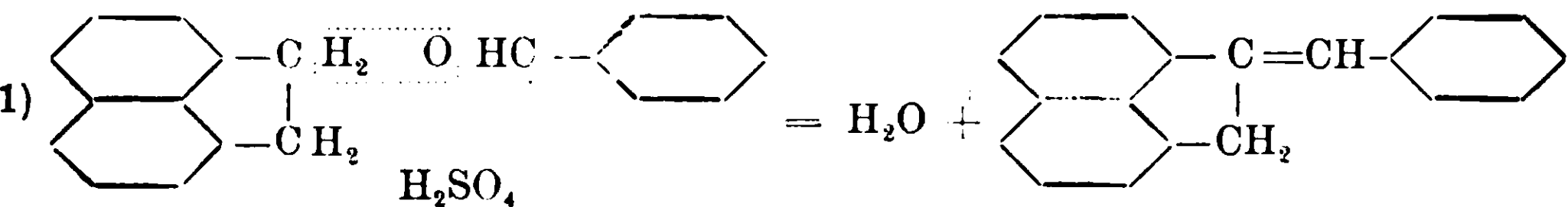
L'unico fatto che ho osservato, ed ha la sua piccola importanza. è che mentre l'aldeide benzoica, salicilica, m-ossi-benzoica, p-toluica, cinnamica, cuminica, anisica, vanillica, piperonilica, ecc. dànno una bella colorazione rosso viola, il citrale non dà alcuna colorazione e non la dànno tutte le aldeidi alifatiche che io ho provato. Quindi perchè la colorazione avvenga è necessario che l'aldeide sia ciclica.

Per dimostrare che è soltanto necessaria la presenza di una catena chiusa mi sono servito del furfurolo. Il furfurolo fornisce una bella colorazione rosso-viola.

Non ci sono esperienze tali da poter spiegare con certezza l'andamento della reazione e molte ipotesi si potrebbero fare. Una delle

interpretazioni che mi sembra più probabile è la seguente: L'acido solforico eliminerebbe acqua tra il gruppo $CH_2$ dell'acenaftene e l'O del gruppo aldeidico, e addizionandosi poi al doppio legame fornirebbe la caratteristica colorazione rosso-viola:

1) $-CH_2 \quad O\,HC-$ ; $-CH_2$ ; $H_2SO_4$ $= H_2O +$ $-C=CH-$ ; $-CH_2$

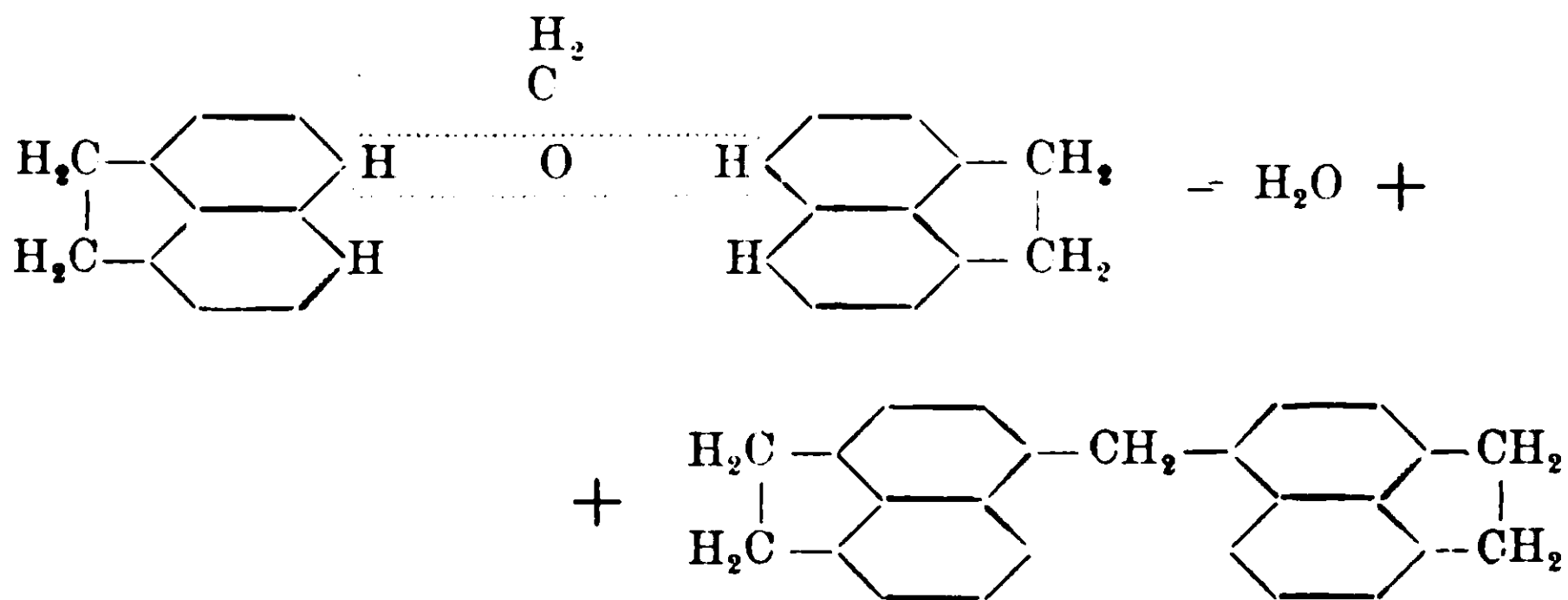
2) $-C=CH-$ ; $-CH_2$ $+ H_2SO_4 =$ $H \quad HSO_3$ ; $O$ ; $-C---CH-$ ; $-CH_2$ (?)

Quindi, probabilmente, la colorazione sarebbe dovuta non soltanto all'addizione dell'acido solforico al gruppo C=C, ma anche allo speciale aggruppamento molecolare (nucleo chiuso).

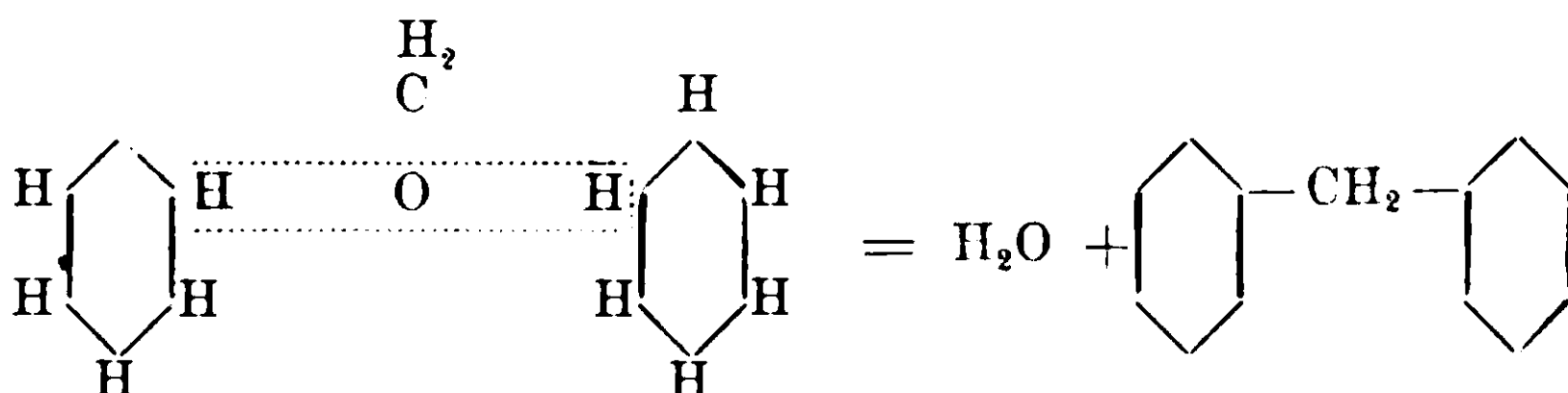
Le aldeidi alifatiche invece, pur non dando la colorazione caratteristica con l'acenaftene, alcune reagiscono con questo composto.

Se ad una soluzione di aldeide formica, si aggiunge dell'acenaftane in soluzione cloroformica (non è indispensabile il solvente) e dell'acido solforico concentrato, si precipita una sostanza nerastra, di aspetto come legnoso. Dopo averla lungamente lavata con acqua assume un colore verdastro. Lasciata alla luce, per circa un mese, diviene di colore giallo sporco. E' una sostanza insolubile in alcool etilico e metilico, clorofornico, benzolo, etere, etere di petrolio ed etere acetico; pochissimo solubile in acetone ed acido acetico.

E' un composto che ad alta temperatura si decompone. Non so se studierò questi prodotti di condensazione, per stabilirne la costituzione, ma è probabile, che tra acenaftene e aldeide formica, la reazione vada secondo lo schema seguente:

$H_2$
C
$H_2C$ — H O H — $CH_2$ $= H_2O +$
$H_2C$ — H H — $CH_2$

$+$ $H_2C$ — — $CH_2$ — — $CH_2$
$H_2C$ — — $CH_2$

Reazione analoga a quella che avviene tra aldeide formica e benzolo, per es.:

$H_2$
C H
H H O H H $= H_2O +$ — $CH_2$ —
H H H H
H H

Non soltanto l'aldeide formica reagisce con l'acenaftene: anche l'aldeide acetica dà un prodotto di condensazione molto simile.

Se si aggiunge ad una soluzione di aldeide acetica dell'acenaftene e acido solforico concentrato, precipita subito una sostanza di aspetto legnoso e di colore nerastro, mentre tutta la massa assume un colore rosso bruno. Se si getta in acqua, o meglio in ghiaccio pesto, si deposita una sostanza di colore rosso bruno, insolubile in alcool etilico e metilico, benzolo, cloroformio, etere, etere acetico, etere di petrolio; pochissimo solubile in acetone e acido acetito. E' un composto che ad alta temperatura si decompone. E' in tutto molto simile al prodotto di condensazione, fra aldeide formica e acenaftene.

La reazione andrà quindi, probabilmente, in un modo analogo.

Tutte le altre aldeidi alifatiche che io ho provato, non hanno dato nè prodotti di condensazione, nè la caratteristica colorazione rosso viola.

*Questo diverso comportamento ha la sua importanza in quanto che la reazione può servire così a riconoscere le aldeidi alifatiche dalle cicliche.*

Però se le aldeidi alifatiche, come la propionica, la butirrica, ecc. non forniscono la colorazione con l'acenaftene e acido solforico, non si può dire per questo, con certezza, che non reagiscono.

Se la colorazione è dovuta alla presenza del nucleo chiuso dell'aldeide, può anche darsi che si formino composti con le aldeidi alifatiche, ma che non siano capaci di dare alcuna colorazione.

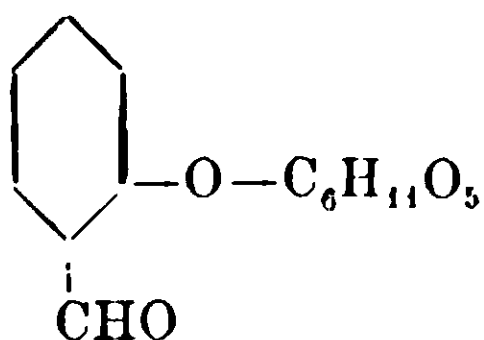
Tutte le aldeidi aromatiche che io ho sperimentato e che mi hanno dato la caratteristica colorazione rosso-viola, sono le seguenti: benzoica, salicilica, m-ossi-benzoica, o-nitro-benzoica, m-nitro-benzoica, p-nitro-benzoica, vanillica, piperonilica, cinnamica, m-toluica, cuminica e anisica.

Mentre con l'acido nitroidrossilamminico l'aldeide orto-nitro-benzoica non dà la reazione di Angeli e Rimini ([1]). con acido solforico e acenaftene si ha, invece, una immediata e intensa colorazione rosso-violacea, che però scompare dopo qualche minuto.

Il furfurolo, l'unica aldeide etero-ciclica che io ho provato, si comporta, come ho già detto, come le aldeidi aromatiche.

Anche l'elicina (glucoside dell'aldeide salicilica).

$$-O-C_6H_{11}O_5$$

CHO

dà, ed è naturale, la colorazione come una qualunque altra aldeide aromatica.

## VI.

Dopo queste numerose considerazioni scaturite dai fatti osservati, senza fantasticare altre possibili interpretazioni, sulla colorazione rosso-viola che le aldeidi cicliche e gli aldosi forniscono con acenaf-

([1]) Angelico e Fanara. Gazz. Chim. It. *31* (2), 15, (1901).

tene e acido solforico. si può senza dubbio, affermare che questa è *la prima reazione colorata che si conosca che possa servire a distinguere le aldeidi cicliche dalle alifatiche.*

Questo diverso comportamento ha una importanza in quanto che la reazione può servire cosi a riconoscere le aldeidi alifatiche dalle cicliche.

Mentre la reazione di Angeli e Rimini serve così bene a caratterizzare le aldeidi dai chetoni, questa penetra ancora più intimamente ed incomincia a separare (sia pure per una semplice colorazione) le aldeidi di costituzione diversa.

E se per gli aldosi non si può dire caratteristica, presenta però un notevole interesse, quando si pensa che la colorazione che dà l'acenaftene con l'aldeide benzoica è uguale a quella che fornisce con il glucosio, (sia pure dovuta a prodotti di decomposizione).

Se l'interpretazione di questa reazione presenta delle incertezze, che io non ho potuto evitare, non deve meravigliare; la chimica ha avuto, ha, ed avrà sempre ipotesi che possono essere, con il tempo, dimostrate, trasformate ed anche distrutte.

Se questa mia ipotesi sarà chiarita o dimostrata, tanto meglio; ma se fosse combattuta ed anche vinta, i fatti però restano sempre.

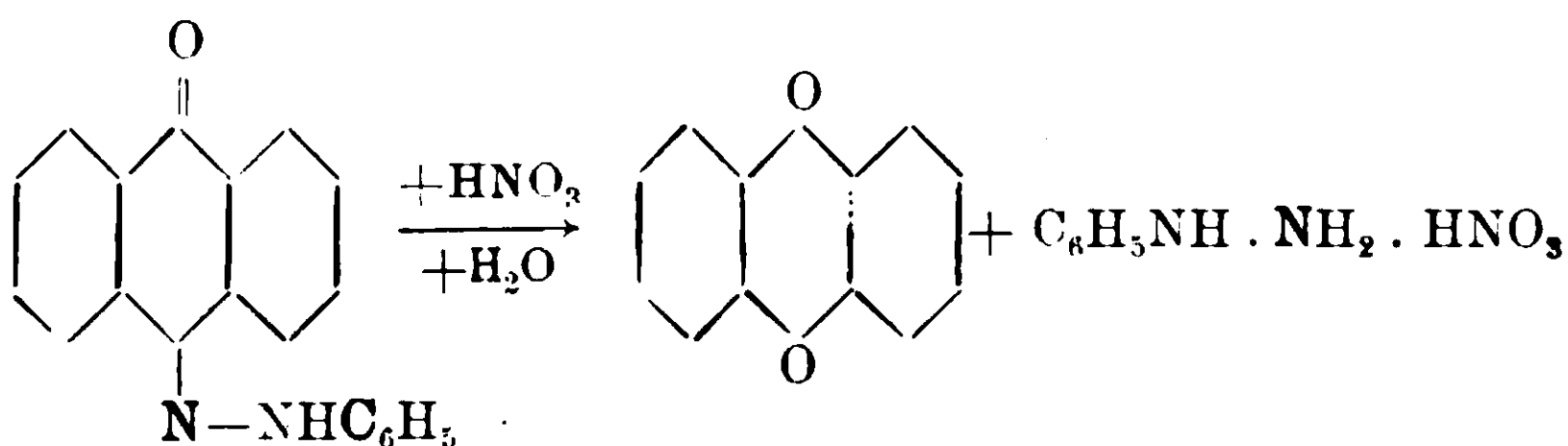
Roma — Laboratorio Chimico della Sanità.

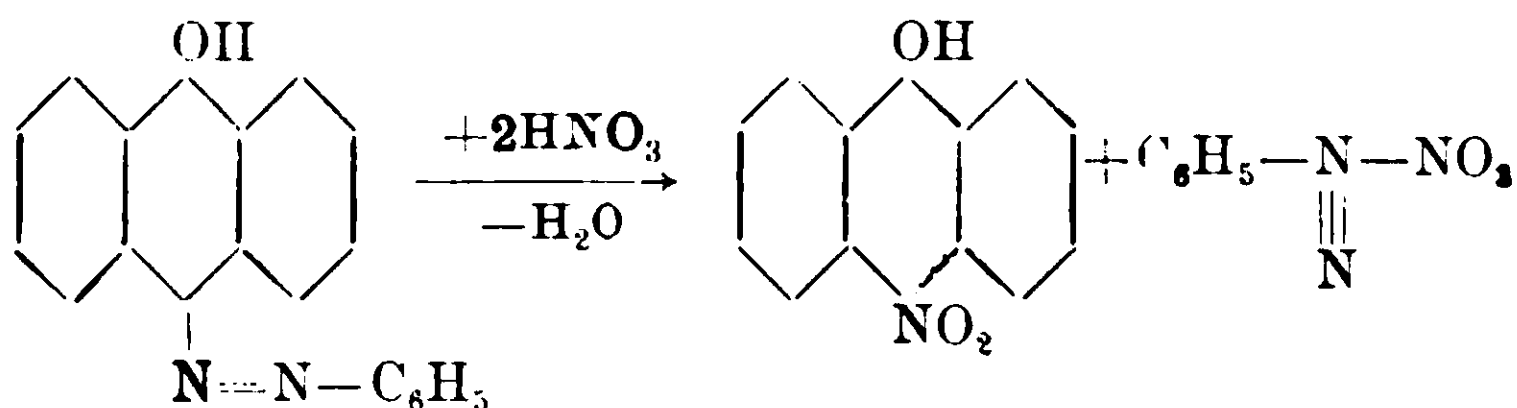
# Idrolisi degli antrachinonarilidrazoni con acido solforico.

## Nota di G. CHARRIER.

(Giunta il 1° aprile 1916).

In una nota precedente [1] ho studiato l'azione della soluzione eterea di acido nitrico sul cosidetto benzolazoantranol, dimostrando come questo supposto ossiazocomposto debba venir considerato come antrachinonfenilidrazone, poichè viene idrolizzato dall'acido nitrico in nitrato di fenilidrazina e antrachinone secondo lo schema

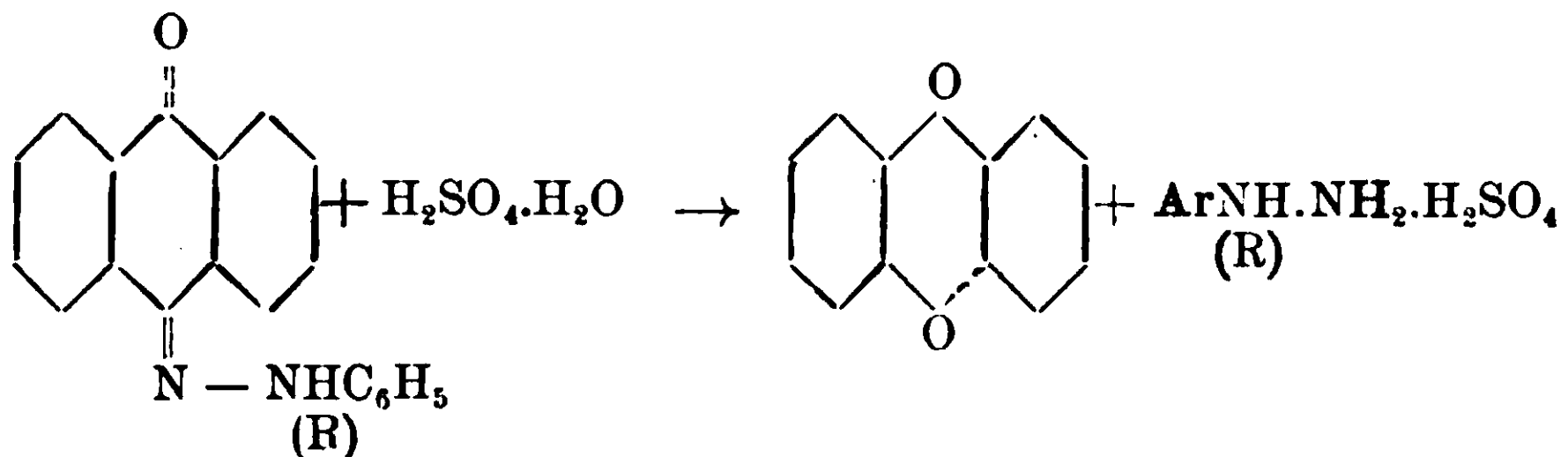
$$\underset{\substack{|\\ N-NHC_6H_5}}{\overset{\substack{O\\ \|}}{C_{14}H_8}} \xrightarrow[+H_2O]{+HNO_3} \underset{O}{\overset{O}{C_{14}H_8}} + C_6H_5NH \,.\, NH_2 \,.\, HNO_3$$

Tale idrolisi prodotta dall'acido nitrico in soluzione eterea che caratterizza il benzolazoantranol come fenilidrazone, poichè un azocomposto avrebbe fornito per diazoscissione normale del suo nitrato, nitrato di fenildiazonio e nitroantranol (o il tautomero nitroantrone) secondo lo schema

$$\underset{\substack{|\\ N=N-C_6H_5}}{\overset{OH}{C_{14}H_8}} \xrightarrow[-H_2O]{+2HNO_3} \underset{NO_2}{\overset{OH}{C_{14}H_8}} + C_6H_5-\underset{\substack{|||\\ N}}{N}-NO_3$$

mi fornì il mezzo di spiegare per analogia e in modo pienamente confermato dalle ricerche a cui sottoposi la reazione, il comportamento delle soluzioni deil'antrachinonfenilidrazone e in generale degli antrachinonarilidrazoni e dei loro eteri N-metilici (antrachinonaril-metilidrazoni) in acido solforico concentrato.

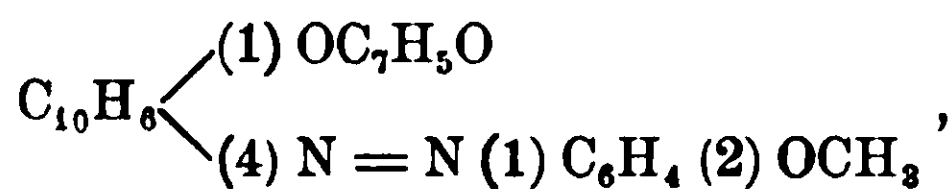
Se si scioglie infatti una piccola quantità di questi corpi in alcuni grammi di acido solforico concentrato (si può impiegare l'acido

(1) G., *45*, I, 502 (1915).

di densità 1,84 sino a quello di densità 1,80), la soluzione che presenta un colore verde-azzurro cupo per gli idrazoni e verde smeraldo per i loro N-eteri metilici (antrachinonarilmetilidrazoni) si decolora dopo poco tempo; sono sufficienti pochi minuti per gli N-eteri, mentre occorre qualche giorno per gli arilidrazoni; esaminando a decolorazione avvenuta la soluzione solforica giallognola o rossiccia, si riconosce facilmente che essa contiene antrachinone e arilidrazina o as-arilalchilidrazina, provenienti [1] da un'idrolisi analoga a quella prodotta dalla soluzione eterea di acido nitrico e rappresentata dallo schema

$$C_{14}H_8O(=N-NHC_6H_5) \ (R) + H_2SO_4.H_2O \rightarrow C_{14}H_8O_2 + ArNH.NH_2.H_2SO_4 \ (R)$$

Ora le soluzioni degli ossiazocomposti in acido solforico concentrato sono stabili (contengono i loro solfati) e mai si notò idrolisi di essi; per diluizione di queste soluzioni intensamente colorate si riottengono le sostanze inalterate. Gli eteri e gli acilderivati degli ossiazocomposti vengono semplicemente saponificati dall'acido solforico talora completamente e con cambiamento caratteristico della colorazione della soluzione.

Uno di questi casi molto interessante ho avuto occasione di descriverlo per il benzoilderivato del 4-o-anisilazo-1-naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (1)\ OC_7H_5O \\ (4)\ N = N\ (1)\ C_6H_4\ (2)\ OCH_3 \end{cases},$$

la cui soluzione in acido solforico concentrato di color rosso violetto

[1] È noto che gli antrachinonarilidrazoni cogli acidi diluiti all'ebollizione vengono, per quanto difficilmente, idrolizzati in antrachinone e arilidrazine corrispondenti e come questa idrolisi avvenga molto più facilmente coi loro N-eteri: il fatto da me reso noto dell'analogo comportamento che questi corpi, di cui gli N-eteri sono certamente idrazoni, presentano colle soluzioni concentrate di acido solforico, è un nuovo argomento per sostenere l'analoga costituzione di entrambe le serie di corpi.

passa tosto al bleu-indaco per saponificazione in acido benzoico e in 4-o-anisilazo-1-naftol ([1]).

Mi pare perciò di poter conchiudere che questo comportamento delle soluzioni solforiche degli antrachinonarilidrazoni analogo a quello dei loro N-eteri, che sono senza alcun dubbio derivati dalla forma chinonica, presenti una notevole importanza come conferma della loro struttura idrazonica e per questo ho creduto interessante di renderlo noto.

Recentemente ([2]) L. Omarini, occupandosi in questo laboratorio dell'azione dei sali di diazonio sull'antranol, ebbe modo di confermare ampiamente su alcuni antrachinonarilidrazoni quanto io avevo trovato per l'antrachinonfenilidrazone ([3]).

Meyer e Zahn ([4]), che tentarono di trasformare in vari modi il cosidetto benzolazoantranol nella modificazione tautomera, non studiarono il comportamento della sostanza con acido solforico concentrato, reattivo pure in sommo grado efficace per produrre trasposizioni intramolecolari e modificazioni di forma. Se si trattano quantità più grandi di antrachinonfenilidrazone, di quelle impiegate nella prova già descritta, con acido solforico concentrato, si ottiene dopo poco tempo una soluzione colorata in rosso-vinoso cupo, la quale senza indugio versata sul ghiaccio fornisce, accanto a piccole quantità di antrachinone e fenilidrazina (solfato) prodotte dall'idrolisi sopradescritta, una sostanza quasi insolubile nell'acido solforico mediocremente diluito, solubile invece negli alcali acquosi con intensa colorazione azzurra, sostanza che potrebbe avere importanza per la conoscenza delle modificazioni dell'antrachinonfenilidrazone e per la sua struttura e di cui proseguo lo studio.

### Antrachinonfenilidrazone e acido solforico concentrato.

Se si scioglie dell' antrachinonfenilidrazone in piccola quantità (gr. 0,1 circa) in acido solforico concentrato (densità da 1,80 a 1,84), si nota dopo qualche giorno decolorazione quasi completa del liquido, e se si lascia esposto all'aria in modo che la soluzione solforica possa

([1]) G., *44*, I, 616 (1914).
([2]) G., *45*, II, 304 (1915).
([3]) Loco citato.
([4]) A., *396*, 152 (1913).

assorbire acqua e lentamente diluirsi, si vede a poco a poco cristallizzare una sostanza in aghi leggermente giallognoli, che facilmente si riconosce per antrachinone. Versando il contenuto della provetta, nella quale si trattò la sostanza con acido solforico, su ghiaccio si separa ancora dell'altro antrachinone, e il liquido filtrato dall'antrachinone separatosi dimostra di contenere un'idrazina, poichè riduce energicamente con sviluppo gassoso il liquido di Fehling e il nitrato d'argento ammoniacale.

Operando con quantità maggiori (qualche grammo) di antrachinonfenilidrazone sciolto nella quantità corrispondente di acido solforico in modo da avere soluzieni molto diluite, si ottiene versando dopo parecchi giorni (cioè quando la soluzione solforica è di color giallo-rossiccio) sul ghiaccio antrachinone insolubile e solfato di fenilidrazina nella soluzione solforica.

L'antrachinone raccolto e cristallizzato dall'acido acetico fuse a 284-285°.

La soluzione solforica alcalinizzata con soluzione di idrato potassico al 50 % e sbattuta con etere, cede a questo solvente la fenilidrazina, che venne ottenuta sotto forma di cloridrato aggiungendo alla soluzione eterea ben secca soluzione eterea di acido cloridrico.

Per caratterizzare la fenilidrazina si ottenne dal cloridrato con soluzione alcoolica di benzaldeide e un po' di acetato sodico il benzaldeidfenilidrazone, fusibile dopo cristallizzazione dall'alcool a 155-156°.

Se si trattano alcuni grammi di antrachinonfenilidrazone (gr. 7 di idrazone con gr. 150 di $H_2SO_4$, d = 1.84) con poco acido solforico concentrato e appena la colorazione della soluzione azzurro-verdastra passa al rosso-vinoso, si versa questa sul ghiaccio, si ottiene, evitando assolutamente qualsiasi riscaldamento del liquido, un precipitato di color giallo-arancio, che si dimostra solubile per la massima parte in soluzione acquosa diluita di idrato sodico [1] con intensa colorazione azzurra.

Se si tratta la sostanza di color giallo-arancio, con soluzione alcoolica di idrato potassico si ottiene una soluzione colorata intensamente in azzurro, che filtrata e acidificata cautamente con acido

[1] Si distingue perciò nettamente dall'antrachinonfenilidrazone, il quale è insolubilo nelle soluzioni acquose degli idrati alcalini e diventa solubile soltanto per l'aggiunta di alcool etilico o metilico e di acetone.

acetico glaciale dà un liquido di color rosso intenso che per diluizione con qualche goccia di acqua lascia cristallizzare una sostanza in aghetti di color giallo-ranciato, con riflessi dorati, che si contraggono già a 120-125, per decomporsi con vivo sviluppo gassoso a 221-222° e che all'analisi [1] diedero i numeri seguenti:

I. Gr. 0,1200 di sostanza diedero cc, 4,5 di azoto ($H_0$ = 741,678, t = 11°), ossia gr. 0,005259.

IL Gr. 0,2454 di sostanza fornirono cc. 10 di azoto ($H_0$ — 740,806, t = 10°), ossia gr. 0,011721.

Cioè su cento parti:

| | I | II |
|---|---|---|
| Azoto | 4,38 | 4,77 |

La sostanza si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rosso-vinosa, nell'idrato sodico diluito con colorazione azzurra: tale soluzione però è poco stabile, perchè dopo poco tempo si scolora con separazione di flocchi bianchi. L'acido acetico pare scomponga pure la sostanza all'ebollizione. L'acido nitrico (d = 1,40) all'ebollizione l'attacca vivamente, dando probabilmente un nitroderivato giallo, che si separa per diluizione del liquido.

La sostanza di color giallo-arancio è solubile in acqua specialmente a caldo con colorazione gialla, molto solubile nall'alcool con colorazione rossa. E' poco solubile in cloroformio in benzolo, ed in etere etilico.

Nella cristallizzazione dell'antrachinone, ottenuto per azione dell'acido solforico sull'antrachinonfenilidrazone, dall'acido acetico glaciale notai la presenza di una sostanza in quantità maggiori o minori, ma sempre molto piccole, insolubile in questo solvente e facilmente cristallizzabile dall'acqua, dalla quale si ottiene per aggiunta di un po' di carbone animale in splendidi aghi piatti incolori, fusibili per decomposizione e vivo sviluppo gassoso a 281-282°.

La sostanza diede all'analisi (dosamento di azoto) il risultato seguente:

Gr. 0,1432 di sostanza fornirono cc. 16,6 di azoto ($H_0$ = 741,678, t = 11°), ossia gr. 0,019402.

[1] La prima analisi venne eseguita sulla sostanza di prima cristallizzazione, la seconda su quella preparata dalle acque madri.

Cioè su cento parti :

Azoto 13,54.

La sostanza è pochissimo solubile in alcool, etere e cloroformio, praticamente insolubile in acido acetico glaciale. Non pare dimostri comportamento basico e non potei ottenere da essa sali, per quanto le soluzioni acquose di acido solforico la sciolgano apparentemente di più dell'acqua pura. Le sue soluzioni acquose riducono fortemente il liquido di Fehling.

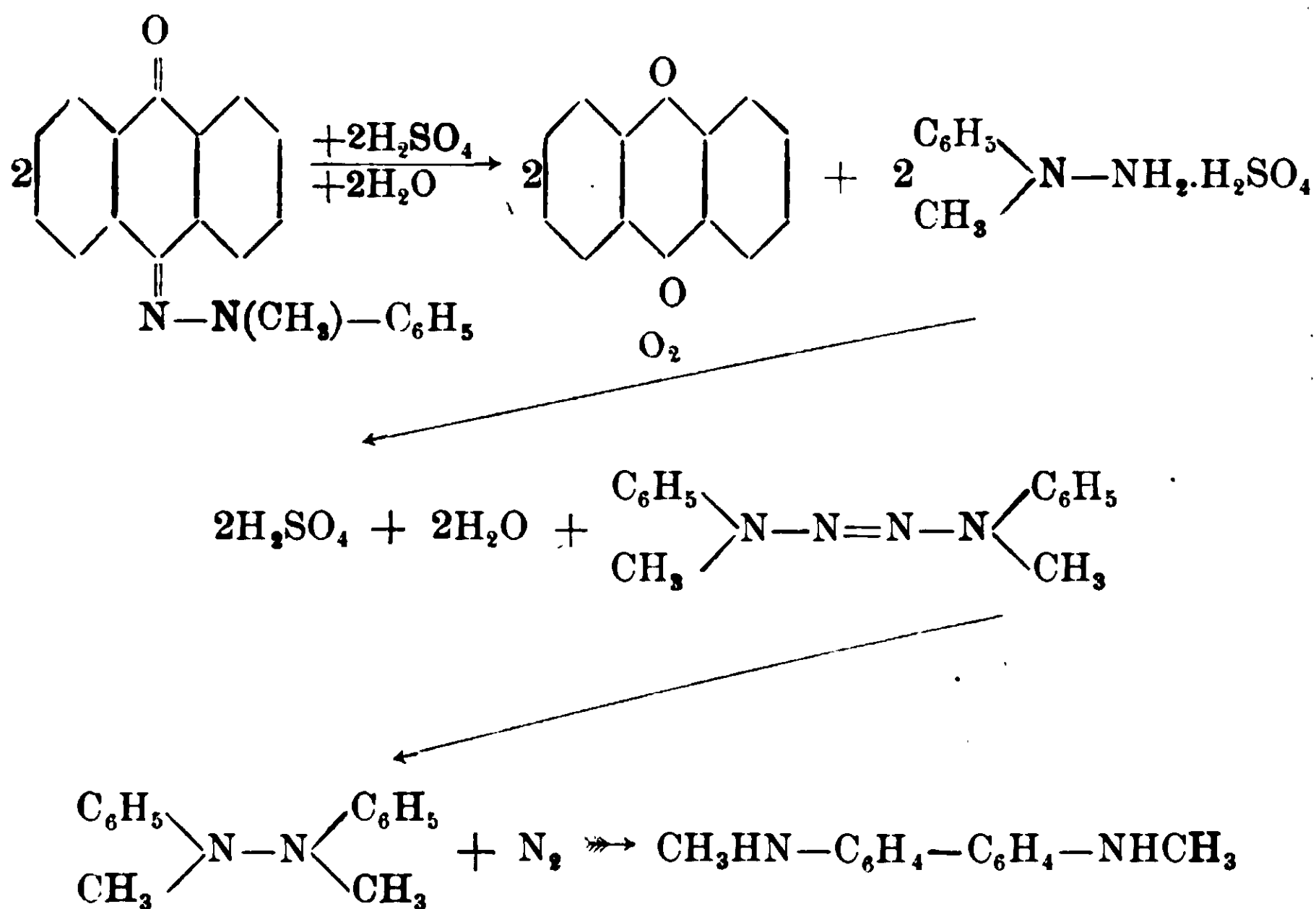
Non potei continuare lo studio di tale corpo per le piccole quantità che potevo avere a disposizione.

### Antrachinonfenilmetiiidrazone e acido sclforico concentrato.

L'azione dell'acido solforico concentrato sull'antrachinonfenilmetilidrazone (N-etere metilico) porta ad antrachinone da un lato e dall'altro a solfato di as-metilfenilidrazina, mentre si sarebbe potuto prevedere in questo caso per azione dell'ossigeno dell'aria e per conseguente eliminazione di azoto dal tetrazone così ottenuto, per azione dell'acido solforico concentrato la formazione della N-N'-dialchilbenzidina, in questo caso della N-N'-dimetilbenzidina, secondo lo schema

$$2\,C_{14}H_8O{=}N{-}N(CH_3){-}C_6H_5 \xrightarrow[+2H_2O]{+2H_2SO_4} 2\,C_{14}H_8O_2 + 2\,(C_6H_5)(CH_3)N{-}NH_2.H_2SO_4$$

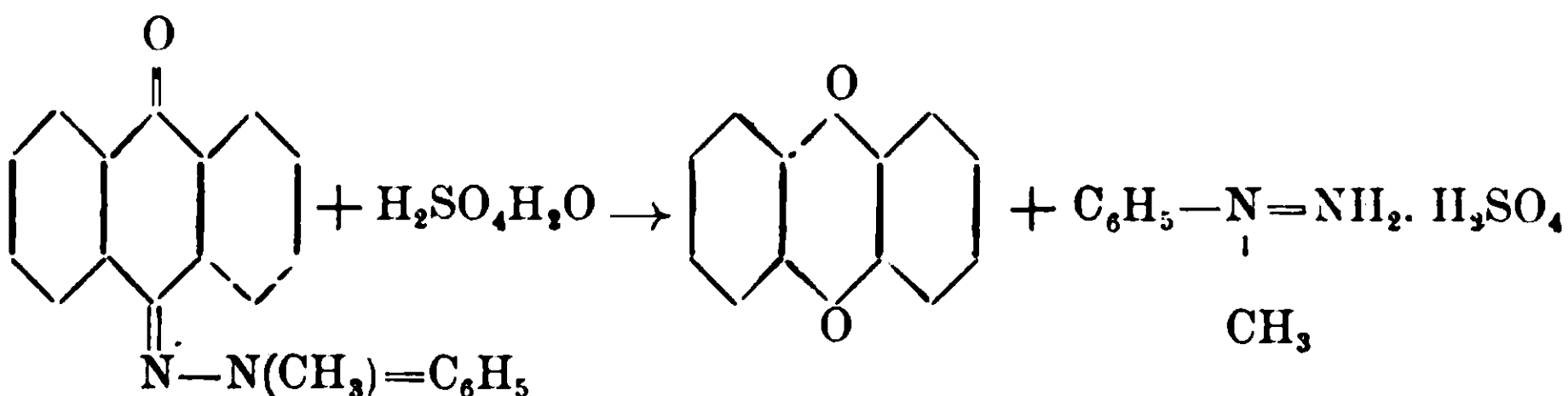
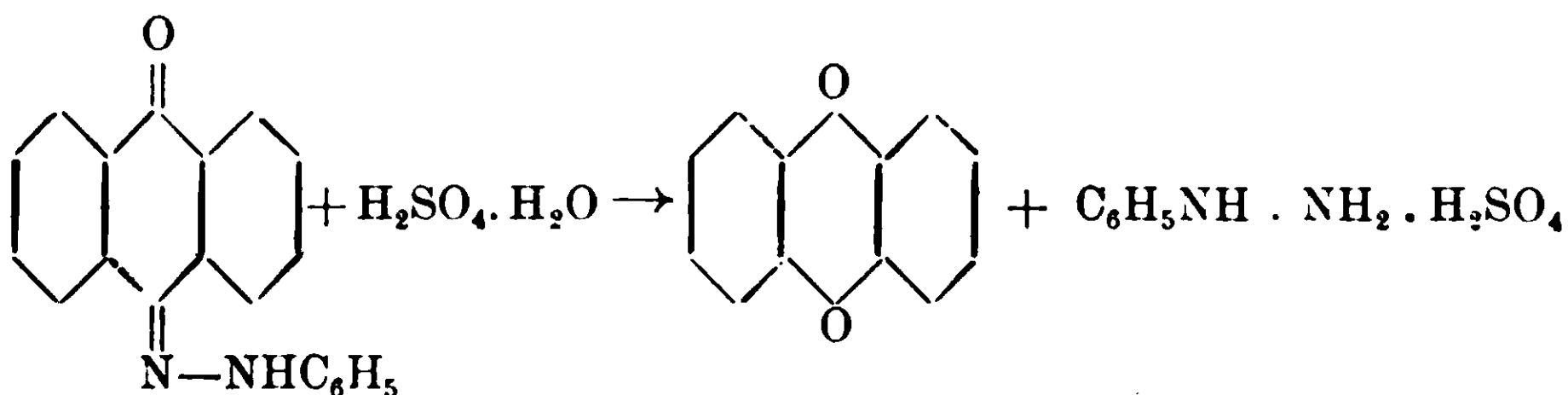
$$\xrightarrow{O_2} 2H_2SO_4 + 2H_2O + (C_6H_5)(CH_3)N{-}N{=}N{-}N(C_6H_5)(CH_3)$$

$$\rightarrow (C_6H_5)(CH_3)N{-}N(C_6H_5)(CH_3) + N_2 \rightarrow CH_3HN{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NHCH_3$$

Si sa infatti che i tetrazoni, ottenuti facilmente per ossidazione dalle as-alchilaril-e as-diarilidrazine, per azione dell'acido solforico concentrato perdono azoto e si trasformano in idrazine tetrasostituite, che si traspongono a loro volta in s-N-di-alchil- o diaril-benzidine.

La soluzione solforica del solfato di as-metilfenilidrazina come delle altre as-metilarilidrazine ottenute per azione dell'acido solforico concentrato sugli antrachinonarilmetilidrazoni è stabile di fronte all'ossigeno molecolare, per cui la reazione si arresta al primo tempo indicato dallo schema soprascritto. Versando infatti sul ghiaccio la soluzione solforica si ottiene antrachinone insolubile e fusibile dopo cristallizzazione dall'acido acetico a 284-285°, mentre il solfato di as-metilfenilidrazina opportunamente decomposto con soluzione di Idrato potassico fornisce la base, che con aldeide benzoica dà l'idrazone fusibile a 102-103°.

L'antrachinonfenilidrazone e l'antrachinonfenilmetilidrazone si decompongono perciò in soluzione solforica in modo perfettamente analogo secondo gli schemi seguenti:

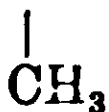
$$C_{14}H_8O(=N-NHC_6H_5) + H_2SO_4 . H_2O \rightarrow C_{14}H_8O_2 + C_6H_5NH . NH_2 . H_2SO_4$$

$$C_{14}H_8O(=N-N(CH_3)=C_6H_5) + H_2SO_4H_2O \rightarrow C_{14}H_8O_2 + C_6H_5-N(CH_3)=NH_2 . H_2SO_4$$

**Azione dell'acido solforico su altri idrazoni dell'antrachinone.**

Trattando nel modo descritto a proposito dell'antrachinonfenilidrazone e del suo N-etere metilico, con acido solforico concentrato l'o tolil- e il p-tolilidrazone, il p-clorofenilidrazone, e l'α-naftilidrazone ed i

loro N-eteri metilici, e cioè il metil-otolil- e il metil-p-tolilidrazone, il metil-p-clorofenilidrazone e il metil-α-naftilidrazone, si nota che le soluzioni molto diluite di questi corpi in acido solforico concentrato si decolorano più o meno rapidamente a seconda che si tratta degli N-eteri o degli idrazoni e, analogamente a quanto fu reso noto per il fenilidrazone dell'antrachinone e per il suo N-etere metilico, si ottiene sempre diluendo la soluzione solforica antrachinone insolubile facilmente caratterizzato dal punto di fusione e della reazione colorata con idrossido di sodio (soluzione) e polvere di zinco, mentre nel liquido solforico diluito si trova il solfato della arilidrazina o della as-metilarilidrazina corrispondente.

Le idrazine, ottenute nell'idrolisi allo stato di solfato, vennero isolate dopo aver decomposto il solfato con eccesso di idrato potassico dibattendo il liquido alcalino con etere, seccando questo accuratamente con cloruro di calcio fuso, concentrando fortemente e aggiungendo soluzione eterea di acido cloridrico. Il cloridrato della base sciolto in acqua venne decomposto con ammoniaca e in alcuni casi si potè ottenere la base libera allo stato cristallizzato.

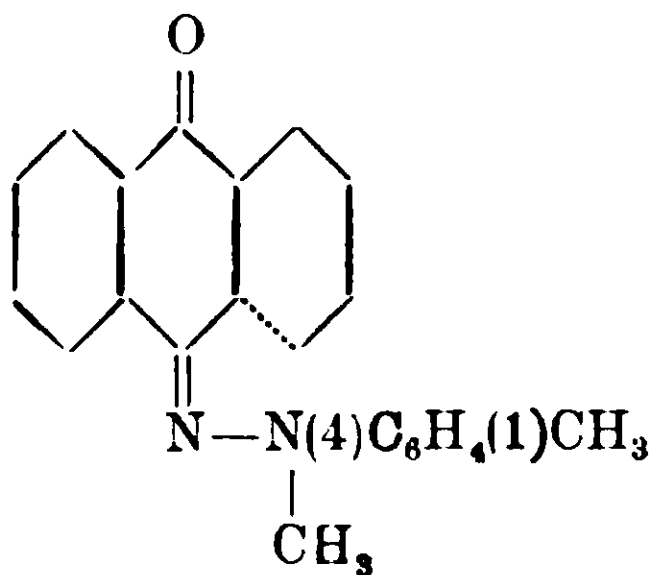
Alcune di queste idrazine non sono ancora note, come l'as-metil-o-tolilidrazina $CH_3(1)C_6H_4(2)N(CH_3)—NH_2$ e la as-p-clorofenilmetilidrazina $Cl(1)C_6H_4(4)N(CH_3)—NH_2$.

I cloridrati di queste basi sono abbastanza stabili e formano cristalli prismatici incolori, quando si separano dalla soluzione eterea della base con acido cloridrico sciolto in etere.

Le idrazine libere sono invece estremamente instabili e si colorano rapidamente in bruno: non potei perciò determinarne il pnnto di fusione, ma esse sono solide alla temperatura ordinaria.

L'as-metil-p-tolilidrazina $CH_3(1)C_6H_4(4)N(CH_3)—NH_2$ è costituita secondo Labhardt e V. Zembruscki ([1]), da un olio poco stabile, che essi ottennero per riduzione della nitroso-metil-p-toluidina $CH_3(1)C_6H_4(4)N(CH_3)—NO$.

([1]) B. *32*, 3062 (1899).

L'as-metil-p-tolilidrazina ottenuta da me per azione dell'acido solforico sull'antrachinon-metil-p-tolilidrazone

O
||
N—N(4)$C_6H_4$(1)$CH_3$
|
$CH_3$

e messa in libertà dal suo cloridrato con ammoniaca è solida per quanto poco stabile e cristallizza anche dall'etere in fogliettc giallognole, che tosto ali aria imbruniscono. Per la sua instabilità e per la poca quantità di sostanza che potei preparare, non ho potuto assoggettarla all'analisi, nè determinarne con esattezza il punto di fusione, e soltanto potei constatare che la sostanza leggermente resinificata si fondeva nell'acqua bollente.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, Febbraio 1916.

---

## Sulla tensione di vapore della nitroglicerina alla temperatura ordinaria.

### Nota di D. CHIARAVIGLIO e O. M. CORBINO.

La tensione dei vapori di nitroglicerina era stata valutata dal Sig. A. Marshall, nel 1904, come eguale a quella del mercurio ; e perciò misurata da 1 millesimo di mm. di mercurio a 20°. Contro l'attendibilità dei risultati sperimentali diretti, che si riferivano alla temperatura di 70°, e contro il criterio adoperato per dedurne la tensione a 20°, noi avemmo occasione di elevare alcune obbiezioni in un lavoro il quale, utilizzando un metodo indiretto, ci permise di affermare che la tensione a quella temperatura non dovrebbe superare 1 diecimillesimo di millimetro.

Il Sig. A. Marshall, in unione al Sig. Gordon Peace, ha di recente ripetute le esperienze, apportandovi delle modificazioni atte a elimi-

nare alcune delle obbiezioni da noi sollevate. [1] Le nuove misure darebbero a 20° come valore della tensione 2,5 diecimillesimi di mm. valore notevolmente più piccolo del primo di Marshall, e abbastanza prossimo a quello da noi ottenuto, col metodo di Langmuir in nn lavoro del 1914 [2], del quale i due Autori Inglesi sembra non abbiano avuto conoscenza.

Contro ia determinazione che noi annunziammo come approssimativa in questo lavoro, non ha alcun fondamento l'obbiezione che essi ci muovono, che cioè l'anidride fosforica abbia agito assorbendo i vapori di nitroglicerina. E infatti col metodo adottato (velocità di evaporazione in un ambiente che consenta libero cammino alle molecole dal liquido alla parete condensante) è indifferente che le molecole vengano tutte condensate sulla parete a temperatura cui corrisponda una tensione di vapore trascurabile, o vengano eventualmente anche assorbite da un corpo che ne è avido.

Ma a parte ciò sta in fatto che nel nostro caso l'anidride fosforica non esisteva; poichè com'è detto nel lavoro citato, la distillazione dal centro alle pareti del pallone si compiva mentre era intercettata la comunicazione tra il pallone e la pompa Gaede, portante il palloncino con l'anidride fosforica; tolti i pochi minuti necessari per portar via, a lunghi intervalli i gas eventualmente liberatisi.

In ogni caso fra il nuovo valore assegnato dagli Autori (2,4 diecimillesimi di mm. a 20°), e quello (1,2 diecimillesimi a 25°), che noi avevamo comunicato come valore approssimativo, la differenza è ben piccola: non avrebbe perciò molta importanza stabilire quale dei due meriti maggior fiducia.

Ci si permetta solo di osservare che il metodo di Langmuir, da noi seguito, e dimostratosi già come perfettamente corretto nelle sue basi teoriche e nelle applicazioni che se ne son fatte finora, richiede soltanto la misura del liquido evaporato in un tempo noto. Nel nostro caso questi due elementi erano misurabili, senza bisogno di precauzioni speciali, con grande facilità ed esattezza, poichè si trattava di una notevole quantità di sostanza, circa dieci grammi, e di una lunga durata di evaporazione, circa 44 ore.

Invece nelle esperienze dei sig. Marshall e Gordon Peace, dopo aver fatto circolare un grande volume di aria attraverso a cordite

[1] Journ. of the Chem. Society, N. 642, p. 298; aprile 1916.
[2] Rend. Lincei, vol. XXIII. 1° sem., p. 37, 1914.

polverizzata, per saturarla di vapori di nitroglicerina, e per un tubo raffreddato, perchè vi si condensassero i vapori trascinati, il peso della nitroglicerina veniva ricavato per differenza fra le due pesate successive del tubo di condensazione, ed esso era piccolissimo: nelle esperienze fra 20° e 40°, cioè in quelle che interessano noi, quel peso fu sempre inferiore a un milligrammo, e scese in una esperienza fino a tre decimi di milligrammo. E si noti che simili variazioni di peso si constatavano dopo che per il tubo erano circolate rilevanti quantità di aria: fino a 200 litri nella esperienza a 20°. Non può quindi recar meraviglia se in due misure relative a 40° gli AA. trovano due valori della tensione che differiscono di 2 diecimillesimi di mm., cioè dello intero valore della tensione a 20° su cui esiste la divergenza con noi.

Pur rendendo il dovuto omaggio alla valentia dei due sperimentatori inglesi, ci sembra lecito affermare (a parte ogni riserva sul metodo da loro seguito), che la nostra determinazione, eseguita in condizioni di tanto più favorevoli, non merita certo minore attendibilità.

---

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# Suscettività magnetica dei sali in solventi organici. Sui fattori che determinano la suscettività delle soluzioni.

Nota di A. QUARTAROLI.

(Giunta il 6 gennaio 1916).

Lo studio della suscettività delle soluzioni di sali paramagnetici ha assunto in questi ultimi anni una grande importanza, specie da quando il Weiss si è servito delle costanti relative ai sali in soluzioni diluite come quelle che realizzavano nel miglior modo le condizioni della teoria di Langevin e consentivano una verifica della teoria del magnetone.

In questa Nota mi propongo di studiare anzitutto l' influenza dello stato di dissociazione, problema questo, allo stato presente, assai oscuro. Quasi tutti gli A. A. riconoscono che tale influenza deve esistere. ma non cercano affatto d' indagare quale essa sia; solo Heidweiller cerca di spiegare, come vedremo, le ragioni dell' inesistenza di una relazione semplice. L'influenza del grado di dissociazione nella verifica della teoria del magnetone sopra sali disciolti è completamente trascurata. poichè i così detti valori limiti che si ottengono nelle soluzioni diluite, sono ben lungi dal corrispondere a condizioni di completa dissociazione. Infatti la suscettività magnetica non può certo determinarsi in soluzioni diluitissime come la conducibilità.

D'altra parte vi sono dei fatti, principalmente rilevati dal Pascal, che escludono nel modo più assoluto che la suscettività del sale disciolto dipenda unicamente da una *costante atomica* dell'elemento magnetico. Pure non esistendo come io ho dimostrato [1] relazione alcuna fra la suscettività e la concentrazione degli ioni magnetici liberi provenienti da dissociazione parziale dei sali complessi, tuttavia, in molti di questi la suscettività è assaï piccola: anzi alcuni sono diamagnetici. Il Drapier [2] aveva inoltre creduto di potere dimostrare che il cloruro ferrico in etere (solvente pochissimo dissociante) non manifesta proprietà magnetiche e tale esperienza io avevo confermato, pure con un' esperienza qualitativa; ma vedremo che in questo caso v'è un'inaspettata causa d'errore.

[1] Gazz. Ch. Ital. 1914-I 6° Fasc.
[2] Journal de Ch. Phys. VII (1909) 385.

Ma una delle circostanze più atte a disorientare sta nelle variazioni della suscettività colla diluizione. Negata dapprima da vari autori qualsiasi influenza, da misure più recenti ed esatte risulta che variazioni esistono, ma non sempre si ha aumento della suscettività del sale disciolto colla diluizione, anzi il più delle volte una diminuzione o la formazione di un massimo per soluzioni molto concentrate (Philipp). Heidweiller [1] il quale ammette che anche la suscettività molecolare deve, come la conducibilità, aumentare colla diluizione, attribuisce tale irregolarità a una causa perturbante sulla natura della quale ritorneremo in seguito. Già in antecedenza il Vaillant [2] studiando l'influenza della diluizione sulla suscettività specifica del sale disciolto, aveva cercato, stabilendo la formola $X = c\delta + c'(1-\delta)$ (in cui X indicava la suscettività del soluto, $\delta$ la frazione ionizzata) di determinare il valore delle due costanti c e c' relative agli ioni e alle molecole indissociate, senza per altro poter trovare dei valori costanti.

Dunque in conclusione mentre da una parte abbiamo alcuni fatti che in modo incontrastabile mostrano l'influenza dello stato di dissociazione, dall'altra non sono confermate dai fatti tutte le conseguenze che sembrerebbero effetto di tale influenza.

Io mi propongo di dimostrare che ciò è dovuto con probabilità al fatto che oltre alla suscettività propria degli ioni magnetici e delle molecole indissociate, contribuisce, a determinare la suscettività del soluto un terzo fattore, per ora completamente trascurato.

Sotto l'impressione dell'esperienza sopra ricordata di Drapier relativa a soluzioni di cloruro ferrico in etere, ho pensato di eseguire uno studio sistematico della suscettività di sali magnetici in solventi organici: argomento questo sul quale non si conoscono che poche e vecchie determinazioni isolate, relative a qualche sale magnetico in pochi solventi organici [3]. Tale studio, se non ha confermato quella relazione troppo semplicista alla quale si riferiva la esperienza di Drapier, mi ha dato tuttavia risultati interessanti appunto perchè assai discosti dalle previsioni e costretto ad esaminare tutti i fattori atti a determinare la suscettività delle soluzioni.

(1) Verh. d. D. phys. Ges. *15*, 1120 (1913).
(2) C. R. 140 - 1632 (1905).
(3) Wiedemann 1876 - Riass. nel N. Cimento. Serie III Voi. 1. 2. 3 - 1877 78.

I sali dei metalli magnetici, particolarmente i cloruri sono solubili in molti solventi organici, ciò che m'ha permesso di studiare molte di tali soluzioni e in intervalli abbastanza larghi di concentrazione.

A queste ricerche sistematiche a diverse diluizioni ho fatto precedere un primo gruppo di determinazioni preliminari eseguite col *metodo del punto nullo:* cioè ho determinato quale concentrazione dovevano avere le soluzioni dei sali magnetici in solventi organici per essere magneticamente inattive. Queste determinazioni forniscono un dato a una sola concentrazione, ma un dato assai preciso, perchè indipendente dai difetti di omogeneità del campo e facilmente eseguibili in campi intensissimi senza bisogno di determinare con precisione tale intensità. Esse mi hanno permesso di stabilire subito la fortissima suscettività che i sali magnetici manifestano in soluzioni organiche, nonostante che i dati non permettano subito un confronto diretto con le soluzioni acquose, occorrendo tener conto della diversa suscettività negativa dei solventi organici.

Nelle esperienze vennero adoperati sali e solventi anidri. Il campo adoperato era di oltre 30.000 gauss.

Raggiunta a tentativi la diluizione d'inattività si determinava poi, previo allontanamento del solvente organico, la concentrazione delle varie soluzioni coi più acconci metodi gravimetrici.

I numeri dati nelle tavole seguenti indicano la quantità di sale anidro in 1000 cc. di soluzione, necessaria per raggiungere l'inattività. Gli spazi vuoti indicano che la solubilità non era sufficente a raggiungere l'inattività.

*Cloruro ferrico*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acqua | 8,7 0 | Acido formico | 6,260 |
| Alcool metilico | 6,154 | » acetico | 6,206 |
| » etilico | 6,654 | Acetato di metile | 6,870 |
| » isobutilico | 6,833 | » di etile | 6,875 |
| » isoamilico | 6,805 | Etere etilico | 4,980 |
| » allilico | 6,705 | Piridina | 14,160 |
| Acetone | 5,800 | | |

*Cloruri di manganese, cabalto e nichel*

| | Mn | Co | Ni |
|---|---|---|---|
| Acqua | 6,139 | 8,596 | 20,68 |
| Alcool metilico | 4,861 | 6,161 | 17,05 |
| » etilico | 5 248 | 6,840 | 17,44 |
| Acetone | — | 6,613 | — |

È notevole la suscettività del cloruro ferrico in etere (tanto che basta una debole concentrazione a raggiungere l'inattività, nonostante che l'etere sia più diamagnetico dell'acqua) poichè sta in contraddizione coll'esperienza qualitativa sopra citata di Drapier, dalla quale risulterebbe una trascurabile azione magnetica del cloruro ferrico in soluzione eterea. La causa d'errore è dovuta probabilmente alla formazione di una sottile pellicola alla superficie forse formata di idrato ferrico e dovuta alla presenza di tracce di acqua: si cemprende che metodi qualitativi basati essenzialmente sulla deformazione di detta superficie, diano risultati in contraddizione col metodo Quincke, basato sullo spostamento dell'intero liquido.

In una seconda serie di esperienze ho studiato invece le variazioni di suscettività del sale disciolto col variare della concentrazione. E quindi ho anzitutto determinato la suscettività specifica dei solventi impiegati, per quanto, per la maggior parte di essi, fosse già nota; ma ho creduto opportuno di ripetere tale determinazione, sia per le particolari cure usate per avere tali solventi il più possibile anidri, sia per aver dati ottenuti direttamente su quei solventi stessi coi quali furono preparate le soluzioni.

Le notazioni seguite sono quelle usate per solito dagli A. A. Con $\kappa$ s'indica la suscettività riferita all'unità di volume: essa si calcola, adottando il metodo Quincke colla formola

$$\kappa = \frac{2g}{H^2 - H_0^2} hd$$

essendo g l'accelerazione della gravità, h la differenza di livello fra un campo d'intensità H e uno d'intensità $H_0$ (in generale prendesi $H_0 = o$). d la densità. Il valore di $\frac{2g}{H^2 - H_0^2}$ si può trovare anche, per una determinata intensità eseguendo una determinazione con acqua, per la quale possiamo ormai ritenere sicura la costante $\kappa \, 10^7 = 7,2$.

Così determinando h e conoscendo $d$ alla temp. dell'esperienza si ottiene dalla formola il coefficente sopra detto. L'eseguire misure di confronto con acqua, può in certi casi essere più vantaggioso che eseguire misure assolute determinando separatamente i coefficenti che entrano nella formola di Quincke. Nel mentre illustri fisici hanno trovato, prima dell'attuale costante dell'acqua, valori variabili da 6.5 a $7,8.10^7$ (cioè differenze di $1,3.10^7$), con un'esperienza fatta nel modo più grossolano si può percepire la differenza di abbassamento fra acqua distillata e una soluzione di cloruro ferrico contenente gr. 1,52 di questo sale per litro, che importa appunto una differenza di $1.3.10^7$.

Con $\chi$ si suole indicare la suscettibilità specifica. Se $d$ è la densità.

$$\chi = \frac{R}{d}$$

Con $\bar{\chi}$ si suole indicare la suscettività molecolare, cioè

$$\bar{\chi} = \chi m$$

essendo m il p. mol. della sostanza.

Nelle determinazioni, effettuate col metodo Quincke, i dislivelli venivano misurati con microscopio provvisto di scala micrometrica.

Nella tavola seguente si riportano i valori di $\chi\, 10^7$ trovati pei solventi impiegati: si riporta inoltre il valore di tale costante per l'alcool metilico, etilico ed acetone saturati con HCl gasoso, essendo stati impiegati in alcune ricerche.

| Solvente | $\chi\, 10^7$ | Solvente | $\chi\, 10^7$ |
|---|---|---|---|
| Alcool metilico | — 7,25 | Acetato di metile | — 7,44 |
| » etilico | — 7,69 | » etile | — 7,48 |
| » isobutilico | — 8,20 | Etere etilico | — 8.80 |
| » isoamilico | — 8,50 | Piridina | — 7,50 |
| » allilico | — 7,53 | Alcool metilico + HCl | — 7,28 |
| Acetone | - 7,00 | » etilico » | — 7,78 |
| Acido formico | — 4,65 | Acetone » | — 7,04 |
| Acido acetico | — 5,80 | | |

Passando ora alle soluzioni, ricorderò che indicando con $\chi$ la suscettività specifica della soluzione, con s la densità di questa, con p il peso di sale contenuto in 1 $cm^3$ di soluzione, si avrà

$$\chi = \chi_0 \frac{s-p}{s} + \chi_1 \frac{p}{s}$$

essendo $\chi_0$ la suscettività del solvente, $\chi_1$ del sale. Questa formula permette il calcolo di $\chi_1$. Moltiplicando poi pel p. molecolare si ha $\chi_1 m = \bar{\chi}_1$ (suscettività molecolare). Siccome le esperienze furono eseguite a temperature variabili fra 17° e 22° i dati sono resi rigorosamente confrontabili moltiplicando $\bar{\chi}_1$ per la temp. assoluta alla quale venne eseguita l'esperienza: si ottiene così la costanto Cm che trovasi, nelle tavole seguenti, nell'ultima colonna. Non ho riportato perciò la temperatura di ciascuna esperienza, la quale potrebbe desumersi dividendo Cm per $\bar{\chi}_1$.

Nella 1ª colonna è riportato il peso di sale sciolto in 100 c. c. di soluzione, nella 2ª è indicato, in cifre tonde, l'intensità del campo impiegata nelle singole esperienze, perchè, come vedremo, l'influenza dell'intensità del campo non è sempre trascurabile.

*Esperienze con cloruro ferrico.*

Il cloruro ferrico è uno dei sali più adatti per queste ricerche, data la sua solubilità elevatissima in molti solventi organici. Il cloruro ferrico impiegato era sublimato, purissimo.

È da notarsi che in alcool isobutilico, isoamilico e acido formico si ottengono dapprima soluzioni perfettamente limpide sulle quali vennero appunto eseguite le determinazioni: dopo un certo tempo però e più rapidamente nelle soluzioni più diluite si ha intorbidamento e poi deposito. Forse ciò è in parte dovuto alla presenza di piccole quantità di acqua che è impossibile di eliminare completamente o che vengono assorbiti dall'aria durante le manipolazioni: infatti l'aggiunta di acqua alle soluzioni in alcool isobutilico o isoamilico provoca la separazione in due strati o la formazione di emulsioni. Per l'acido formico intervengono probabilmente fenomeni analoghi a quelli d'idrolisi nell'acqua. Cogli altri solventi ciò non si verifica.

In ciascuna soluzione si determinò gravimetricamente la quantità di metallo, previo allontanamento della sostanza organica.

*Cloruro ferrico ed alcool metilico*

| m | $H.10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 101,56 | 97 | 1137,2 | 1847,9 | 5,414 |
| 50,78 | 97 | 1173,2 | 1906,4 | 5,585 |
| 25,39 | 97 | 1172,8 | 1905,8 | 5,583 |
| | 141 | 1159,8 | 1884,6 | 5,503 |
| 16,685 | 141 | 1100,5 | 1788,3 | 5,221 |
| | 242 | 1088,6 | 1768,9 | 5,165 |
| 8,342 | 242 | 1020,2 | 1657,8 | 4,840 |
| 4,271 | 242 | 990,7 | 1609,8 | 4,700 |
| | 320 | 988,7 | 1606,6 | 4 691 |
| 2,135 | 320 | 910,1 | 1478,9 | 4,318 |

*Cloruro ferrico ed alcool etilico.*

| m | $H.10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^6$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 127,56 | 90 | 1018,1 | 1654,4 | 4,868 |
| 63,78 | 90 | 1036,1 | 1683,6 | 4,932 |
| 31,89 | 90 | 1112,5 | 1807,8 | 5,296 |
| 15,945 | 90 | 1160,2 | 1885,3 | 5,542 |
| | 184 | 1147,3 | 1864,3 | 5,481 |
| 7,972 | 184 | 1036,8 | 1684,8 | 4,936 |
| | 250 | 1021,2 | 1959,4 | 4,862 |
| 3,986 | 250 | 999,7 | 1624,5 | 4,759 |
| | 320 | 995,4 | 1617,5 | 4,739 |
| 1,843 | 320 | 907,6 | 1474,8 | 4,321 |

*Cloruro ferrico ed alcool metilico saturato con HCl gasoso.*

| m | $H.10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^6$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 96,228 | 83 | 1081,2 | 1755,1 | 5,107 |
| 48,114 | 83 | 1125,2 | 1828,4 | 5,320 |
| | 117 | 1125,0 | 1828,1 | 5,319 |
| 24,057 | 117 | 1181,5 | 1519,9 | 5,586 |
| 12,028 | 117 | 1107,5 | 1799,6 | 5,236 |
| | 187 | 1098,4 | 1784,9 | 5 194 |
| 6.014 | 187 | 1094,2 | 1778,0 | 5,173 |
| 3,007 | 250 | 1081,2 | 1756,9 | 5,112 |

*Cloruro ferrico ed alcool etilico saturato con HCl gasoso.*

| m | $H.10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 92,156 | 92 | 1061,6 | 1725,1 | 5,020 |
| 46,078 | 92 | 1088,8 | 1769,3 | 5,148 |
| | 111 | 1080,6 | 1755,9 | 5,109 |
| 23,036 | 111 | 1125,8 | 1829,4 | 5,323 |
| | 148 | 1098,7 | 1785,3 | 5,195 |
| 11,518 | 148 | 1000,1 | 1625,0 | 4,728 |
| | 250 | 990,3 | 1609,2 | 4,682 |
| 5,759 | 250 | 960,5 | 1560,8 | 4,541 |

*Cloruro ferrico ed alcool isobutilico.*

| m | $H.10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 70,59 | 96 | 1045,2 | 1699,2 | 4,972 |
| 31,295 | 96 | 1082,6 | 1759,2 | 5,101 |
| | 114 | 1082,3 | 1758,7 | 5,100 |
| 16,647 | 114 | 1070,2 | 1739,2 | 5,043 |
| | 170 | 1058,5 | 1720,0 | 4,988 |
| 8,223 | 170 | 1058,7 | 1720,3 | 4,988 |
| | 250 | 1048,5 | 1703,8 | 4,941 |
| 4,411 | 250 | 1050,1 | 1706,4 | 4,948 |

*Cloruro ferrico ed alcool isoamilico.*

| m | $H.10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 131,84 | 86 | 1070,5 | 1739,5 | 5,131 |
| 65,92 | 86 | 1061,7 | 1725,2 | 5,072 |
| 32,96 | 86 | 1150,0 | 1868,7 | 5,493 |
| | 117 | 1130,1 | 1836,4 | 5 343 |
| 16,48 | 117 | 1098,8 | 1785,5 | 5,249 |
| | 220 | 1092,4 | 1775,1 | 5,218 |
| 8,24 | 250 | 1000,4 | 1629,8 | 4,742 |
| 4,12 | 250 | 990,3 | 1609,2 | 4,682 |

*Cloruro ferrico ed alcool allilico.*

| m | H . 10−2 | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 130,00 | 60 | 1022,7 | 1733,3 | 5,026 |
| 65,00 | 60 | 1078,5 | 1752,5 | 5,082 |
| 32,50 | 60 | 1083,6 | 1760,8 | 5,106 |
| 16,25 | 60 | 1110,5 | 1804,5 | 5,233 |
| | 233 | 1079,5 | 1754,1 | 5,086 |
| 8,125 | 233 | 991,4 | 1611,0 | 4,671 |
| 4.062 | 233 | 981,5 | 1594,0 | 4,625 |
| | 320 | 980,6 | 1593,4 | 4,620 |

*Cloruro ferrico ed acido formico.*

| m | H . 10−2 | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 106,74 | 75 | 1083,0 | 1759,8 | 5,121 |
| 53,37 | 75 | 1071,3 | 1740,8 | 5,065 |
| | 100 | 1021,5 | 1659,9 | 4,830 |
| 26,68 | 100 | 1027,5 | 1669,6 | 4,858 |
| | 184 | 1020,1 | 1657,6 | 4,823 |
| 13,34 | 250 | 968,4 | 1573,6 | 4,579 |
| 6,67 | 250 | 940,5 | 1528,3 | 4,447 |
| | 320 | 937,6 | 1523,6 | 4,443 |

*Cloruro ferrico e acido acetico*

| m | H . 10−2 | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 97,12 | 92 | 1047,2 | 1701,7 | 4,968 |
| 48,56 | 92 | 1077,5 | 1750,9 | 5,112 |
| | 120 | 1068,6 | 1736,4 | 5,070 |
| 24,28 | 120 | 1120,3 | 1820,4 | 5,315 |
| | 224 | 1055,7 | 1715,5 | 5,009 |
| 12,14 | 224 | 1061,9 | 1725,4 | 5,038 |
| | 250 | 1045,9 | 1699,5 | 4,962 |
| 6,07 | 250 | 1076,0 | 1748,5 | 5,105 |
| 3,035 | 250 | 1070,0 | 1738,7 | 5,077 |
| | 320 | 1070,6 | 1739,7 | 5,080 |

*Cloruro ferrico e acetato di etile*

| m | $H \cdot 10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^{15}$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 155,47 | 60 | 1027,4 | 1669,5 | 4,858 |
| 77,735 | 60 | 1091,7 | 1774,0 | 5,162 |
| 38,867 | 60 | 1132,0 | 1839,5 | 5,371 |
| | 100 | 1129,7 | 1835,7 | 5,341 |
| 19,433 | 100 | 1081,0 | 1756,6 | 5,111 |
| | 250 | 1063,0 | 1727,3 | 5,043 |
| 9,716 | 250 | 1000 0 | 1625,0 | 4,745 |
| 4,658 | 250 | 970,1 | 1576,4 | 4,603 |
| | 320 | 968,2 | 1573,8 | 4,594 |
| 2,327 | 320 | 905,0 | 1470,6 | 4,294 |

*Cloruro ferrico e acetone.*

| m | $H \cdot 10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^{5}$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 114,35 | 72 | 1001,3 | 1627,1 | 4,751 |
| 57,175 | 72 | 1050,7 | 1707,3 | 5,317 |
| 28,587 | 72 | 1081,5 | 1757,4 | 5,131 |
| | 118 | 1038,7 | 1687,8 | 4,928 |
| 14,293 | 118 | 1108,3 | 1800,9 | 5,258 |
| | 175 | 1100,5 | 1788,3 | 5,221 |
| 7,146 | 175 | 1060,2 | 1722,8 | 5,030 |
| | 250 | 1043,5 | 1695,6 | 4,951 |
| 3,573 | 250 | 970,5 | 1577,0 | 4,604 |
| | 320 | 960,4 | 1560,6 | 4,557 |
| 1,786 | 230 | 910,5 | 1479,5 | 4,320 |

*Cloruro ferrico ed etere etilico.*

| m | $H \cdot 10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^{5}$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 73,20 | 82 | 1002,0 | 1628,2 | 4,721 |
| 36,60 | 82 | 1067,3 | 1734,3 | 5,029 |
| 18 30 | 82 | 1149,5 | 1867,9 | 5,416 |
| | 155 | 1121,4 | 1822,2 | 5,284 |
| 9,15 | 155 | 1155,5 | 1877,6 | 5,445 |
| | 250 | 1150,6 | 1869,7 | 5,422 |
| 4,255 | 250 | 1180,5 | 1918,3 | 5,563 |
| 2,262 | 250 | 1100,2 | 1787,8 | 5,184 |
| | 320 | 1100,0 | 1787,5 | 5,183 |

*Cloruro manganoso.*

Le ricerche sulla suscettività dei cloruro manganoso in solventi organici sono limitate all'alcool metilico ed etilico, essendo poco rilevante la solubilità negli altri solventi.

*Cloruro manganoso ed alcool metilico.*

| m | $H \cdot 10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 132,66 | 67 | 1315,5 | 1657,5 | 4.823 |
| 66,83 | 67 | 1428,5 | 1799,9 | 5,256 |
| 33,415 | 67 | 1468,7 | 1850,5 | 5,384 |
| | 90 | 1431,4 | 1803,5 | 5,248 |
| 16,707 | 90 | 1370,0 | 1726,2 | 5,023 |
| | 132 | 1325,1 | 1669,7 | 4,858 |
| 8,353 | 132 | 1280,0 | 1612,8 | 4,963 |
| 4,172 | 250 | 1210,0 | 1524,6 | 4,436 |
| | 320 | 1204,0 | 1517,4 | 4,414 |
| 2,086 | 320 | 1100,0 | 1386,0 | 3,943 |

*Cloruro manganoso ed alcool etilico.*

| m | $H \cdot 10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 113,20 | 68 | 1390,0 | 1751,4 | 5,114 |
| 56,60 | 68 | 1400,0 | 1764,0 | 5,150 |
| 28,30 | 68 | 1415,0 | 1782,9 | 5,206 |
| | 83 | 1399,1 | 1762,8 | 5,147 |
| 14,15 | 83 | 1480,1 | 1864,9 | 5,445 |
| | 141 | 1410,0 | 1776,6 | 5,187 |
| 7,075 | 141 | 1358,2 | 1711,3 | 4,996 |
| | 250 | 1356,0 | 1708,5 | 4,988 |
| 3,537 | 250 | 1208,4 | 1522,5 | 4,445 |
| | 320 | 1209,5 | 1523,9 | 4,449 |

*Sali di cobalto.*

Il cloruro di cobalto, oltre ad essere assai solubile in alcool metilico ed etilico, si scioglie notevolmente anche in acetone purchè questo sia purissimo. Con purificazioni e distillazioni dell'acetone puro del commercio si riesce a innalzare notevolmente la solubilità di detto sale, specie se si ha cura di distillare una volta su cloruro di cobalto anidro. Il cloruro di nichel invece è pochissimo solubile, di

modo che questo solvente potrebbe essere utilmente impiegato per sbarazzare il cloruro di nichel da tracce di cloruro di cobalto. La solubilità del cloruro di cobalto in acetone cresce notevolmente se in questo è sciolto H Cl gasoso. Si ottiene in tal caso una soluzione verde cupo, mentre in acetone puro la soluzione è azzurra. Ho esaminato pure le soluzioni di nitrato di cobalto in acetone, le quali, come le acquose sono colorate in rosso.

I sali di cobalto erano assolutamente esenti di sali di nichel come ho verificato qualitativamente.

*Cloruro di cobalto e alcool metilico.*

| m | $H . 10^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 111,60 | 68 | 858,2 | 1115,0 | 3,257 |
| 55,80 | 124 | 866,1 | 1125.9 | 3,287 |
| 27,90 | 124 | 898,0 | 1267,4 | 3,408 |
| | 152 | 898,1 | 1267,5 | 3,409 |
| 13,95 | 152 | 934,7 | 1215,1 | 3,548 |
| | 250 | 903,2 | 1174,1 | 3,428 |
| 6,975 | 250 | 898,5 | 1168,0 | 3,410 |
| 3,487 | 250 | 864,8 | 1124.2 | 3,282 |
| | 320 | 865,0 | 1124,5 | 3,283 |

*Cloruro di cobalto ed alcool etilico.*

| m | $H . 16^{-2}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^4$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 149,68 | 78 | 880,0 | 1154,4 | 3,359 |
| 74,84 | 78 | 909,3 | 1182,1 | 3,439 |
| 37,42 | 78 | 969,4 | 1260.2 | 3,667 |
| | 111 | 938,7 | 1220,3 | 3,551 |
| 18,71 | 111 | 971,8 | 1263.3 | 3,676 |
| | 205 | 849,5 | 1234,3 | 3,591 |
| 9,335 | 205 | 898,7 | 1168,3 | 3,399 |
| | 250 | 889,2 | 1155,9 | 3,363 |
| 4,677 | 250 | 878.4 | 1141,9 | 3,311 |
| | 320 | 879,1 | 1142,8 | 3,314 |

*Cloruro di cobalto e acetone.*

| m | $H \cdot 10^{-2}$ | $\chi_t 10^7$ | $\bar{\chi}_t 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 58,00 | 114 | 909.6 | 1182,5 | 3.440 |
| 29,00 | 114 | 921,5 | 1197,9 | 3,485 |
| | 167 | 879,8 | 1143,8 | 3.328 |
| 14,50 | 167 | 886,4 | 1152,2 | 3.353 |
| | 250 | 859,6 | 1117,4 | 3,251 |
| 7.25 | 250 | 869,7 | 1130,6 | 3,290 |
| 3,25 | 250 | 895,7 | 1164,4 | 3.388 |
| | 320 | 849,9 | 1163.3 | 3,335 |

*Ctoruro di cobalto e acetone saturato con HCl.*

| m | $H \cdot 10^{-2}$ | $\chi_t 10^7$ | $\bar{\chi}_t 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 132.28 | 70 | 917,2 | 1192,3 | 3,469 |
| 66,14 | 70 | 927,7 | 1206,0 | 3,509 |
| | 100 | 906,7 | 1178,7 | 3,430 |
| 33,07 | 100 | 926,0 | 1203,8 | 3,503 |
| 16,53 | 100 | 921,0 | 1197,3 | 3,472 |
| | 250 | 865,0 | 1124,5 | 3.261 |
| 8,265 | 220 | 885,6 | 1151,2 | 3,338 |
| 4,132 | 250 | 898.7 | 1168,3 | 3,338 |
| | 320 | 898,5 | 1168,0 | 3,387 |

*Nitrato di cobalto e acetone.*

| m | $H \cdot 10^{-2}$ | $\chi_t 10^7$ | $\bar{\chi}_t 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 164,2 | 86 | 544,5 | 995,5 | 2,916 |
| 82,1 | 86 | 581,4 | 1063,9 | 3,117 |
| 41,05 | 86 | 621,1 | 1136,6 | 3,330 |
| | 180 | 608,7 | 1113,9 | 3,263 |
| 20,52 | 180 | 612.7 | 1121,2 | 2,285 |
| | 250 | 598,2 | 1094,7 | 3,218 |
| 10,26 | 250 | 593,1 | 1085,3 | 3,190 |
| | 320 | 592,7 | 1084,6 | 3.188 |

*Cloruro di cobalto e alcool amilico.*

| m | $H . 10^{-2}$ | $\chi_1 15^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 50,00 | 105 | 874,4 | 1136,7 | 3,319 |
| 25,00 | 105 | 881,5 | 1145,9 | 3,346 |
| 12,50 | 105 | 899,7 | 1169,6 | 3,415 |
| | 250 | 861,7 | 1120,6 | 3,270 |
| 6,25 | 250 | 888,7 | 1155,3 | 3,374 |
| 3,12 | 250 | 908.5 | 1181 0 | 3,448 |
| | 320 | 907.9 | 1180,0 | 3,446 |

*Cloruro di nichel.*

La solubilità dei sali di nichel in solventi organici è in generale minore di quella dei sali di cobalto: inoltre la minor suscettività non consente di spingere troppo oltre la diluzione. Perciò mi sono limitato allo studio della soluzione in alcool metilico.

*Cloruro di nichel e alcool metilico.*

| m | $H . 10^{-7}$ | $\chi_1 10^7$ | $\bar{\chi}_1 10^5$ | Cm |
|---|---|---|---|---|
| 74,20 | 158 | 363,7 | 471,7 | 1,368 |
| 37,10 | 158 | 376,4 | 488,5 | 1,415 |
| 18,55 | 258 | 392,2 | 508,6 | 1,475 |
| | 250 | 388,7 | 504,1 | 1,461 |
| 9,27 | 250 | 390,5 | 506,4 | 1,468 |
| | 320 | 392,7 | 509,3 | 1,477 |

Infine riferirò qualche esperienza eseguita con una miscela di due solventi (acqua e solvente organico) per avere il più possibile tutti gli elementi di confronto fra l'andamento della conducibilità elettrica e quello della suscettività magnetica. Tale ricerca era anche necessaria perchè per la difficoltà di ottenere solventi organici assolutamente scevri di acqua, occorreva vedere quale fosse l'influenza di quantità più o meno notevoli di acqua sulla suscettività della soluzione. Non ho dato però grande estensione a tali ricerche, sia perchè in certi casi l'aggiunta d'acqua provoca la separazione di due strati, sia perchè ho subito constatato che, a differenza di ciò che avviene per la conducibilità, per la quale si possono avere minimi

o massimi per determinati rapporti di due solventi, per la suscettività si ha invece un andamento regolare e precisamente, coll'aumentare della quantità di acqua si nota una diminuzione graduale della costante $\chi$ la quale, è, come risulta dai dati precedenti confrontati con quelli relativi a soluzioni acquose, quasi sempre superiore nei solventi organici.

Il calcolo della costante, in miscele di due solventi si può fare qualora si conoscono le frazioni $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ del 1° solvente, del 2° e del sale disciolto e queste si possono desumere conoscendo il p. spec. dei due solventi, delle loro miscele, della soluzione, e la concentrazione del sale disciolto.

Allora se $\chi$ è la suscettività specifica della soluzione, $\chi_0$ e $\chi_1$ quella dei due solventi, $\chi_2$ quella del sale, quest'ultima può calcolarsi mediante la formola

$$\chi = \alpha\chi_0 + \beta\chi_1 + \gamma\chi_2$$

Ecco p. es. i dati ottenuti con una soluzione di cloruro ferrico in miscele di acqua e acetone: la concentrazione del sale era in tutte le esperienze 22,87 ‰ e il campo impiegato di 15000 gauss; e con nna soluzione di cloruro manganoso in alcool etilico e acqua, contenente 16,70 ‰ di sale, in un campo della stessa intensità:

| | $\chi_2\ 10^7$ |
|---|---|
| $Fe\,Cl_3$ e acetone | 1108 |
| » acetone con 2 % acqua | 1098 |
| » » 20 % » | 1027 |
| » » 40 % » | 960 |
| » » 60 % » | 890 |
| » » 80 % » | 850 |
| » ed acqua | 830 |
| $Mn\,Cl_2$ e alcool etilico | 1400 |
| » alcool etilico con 2 % acqua | 1379 |
| » » 20 % » | 1311 |
| » » 40 % » | 1252 |
| » » 60 % » | 1230 |
| » » 80 % » | 1200 |
| » ed acqua | 1182 |

Analogo è il comportamento di altre miscele. Di modo che si può arguire intanto che la presenza di piccola quantità di acqua non può avere influito sui risultati precedenti.

Da tutte le ricerche eseguite possiamo trarre varie deduzioni relative alle numerose questioni relative alla suscettività delle soluzioni. Di dette questioni ci occuperemo separatamente.

*Influenza dell'intensità del campo sulla suscettività.*

Sull'influenza dell'intensità del campo sul valore della costante $\chi$, vari A.A. hanno dato risultati spesso discordi.

Alcuni hanno negato qualsiasi influenza, sia operando in campi deboli, si in campi forti: fra essi ricorderò Wiedemann. Eaton, Du Bois, Townsend e, nel caso particolare del cloruro ferrico, Schumeister; altri hanno trovato una diminuzione, in generale debole, coll'aumentare della forza del campo (Quincke, Koenigberger, Schumeister): qualche A. ha trovato l'esistenza di un massimo (Silow, Gerosa e Finzi).

Heidweiller [1] e Weber [2] riassumendo i risultati di queste ricerche e interpretando i risultati discordi, hanno concluso cha se variazione c'è, essa dev'essere lievissima.

Dai dati esposti, ottenuti con solventi organici, risulta che nei campi impiegati, variabili da 6000 a 32000 gauss vi sono spesso delle differenze tutt'altro che trascurabili, tali da non poter essere in alcun modo attribuite ad errori di esperienze e sempre nel senso di una diminuzione di $\chi$ coll'aumentare dell'intensità del campo. Ho perciò creduto opportuno, nonostante le molte ricerche già note, di fare qualche verifica anche in soluzioni acquose, ma in condizioni particolarmente adatte a dimostrare, senza la preoccupazione di eseguire misure assolute, se esiste o no il fenomeno di una diminuzione di suscettività coll'aumento dell'intensità del campo, per i più importanti sali magnetici.

Ho pensato perciò di operare per confronto diretto con acqua: all'uopo ho preparato soluzioni di diversi sali magnetici di concentrazione tale che in un campo di 6000 gauss l'*innalzamento di livello nel manometro Quincke fosse uguale all'abbassamento che nel campo stesso dava l'acqua.*

(1) Ann. d. Phys. 12, 608 (1903).
(2) Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik. (1915) 1º Fasc., p. 107.

soluzione, ma quest'ultimo va facendosi minore, di una quantità piccola, ma sicuramente apprezzabile. Con diversi sali di Fe, Mn, Co, Ni, Cr. e Cu, operando fra 6000 e 32000 gauss, la diminuzione di K, nelle indicate condizioni di concentrazione si può valutare come equivalente da $\frac{1}{40}$ e $\frac{1}{20}$ del valore della costante stessa dell'acqua. Per solventi organici le variazioni sono all'incirca della stessa grandezza.

*Variazione di χ colla diluizione in acqua e in solventi organici.*

Le variazioni della suscettività colla diluizione sono state oggetto di un numero ben maggiore di ricerche: anche su tale questione si sono ottenuti, almeno dapprincipio dati contraddittori [1].

Dalle ricerche più recenti apparirebbe in generale una diminuzione colla diluizione, contrariamente a ciò che avviene per la conducibilità. Philips [2] operando in campi deboli trova un massimo corrispondenle a concentrazioni abbastanza forti: per $Fe Cl_3$ il massimo cadrebbe all' incirca fra le concentrazioni m = 1,420 e m = 1,139 (m gr. mol. sciolta nel litro); per $Mn SO_4$ il massimo si ha nettamente a m = 0,8715; per $Cr_2 (SO_4)_3$ a m = 0,3512; per $Co (No_3)_2$ a m = 1,530.

Dalle mie ricerche in solventi organici risulta ohe nella maggior parte dei casi si ha (anche tenendo conto delle osservazioni del precedente capitolo) dapprima un aumento sensibile, poi valori per breve tratto stazionari, infine si riscontra, continuando a diluire, una diminuzione in qualche caso assai notevole; la suscettività diminuisce senza affatto tendere a un limite fisso, come vedremo del resto avvenire anche in acqua, sicchè se un 'induzione vuol farsi è logicamente che tale limite è lo zero. È da notarsi che in generale il massimo trovasi in una ragione di minor concentrazione in confronto delle corrispondenti soluzioni acquose.

L'altezza del manometro veniva stabilita in modo che quando veniva eccitato l'elettromagnete, il menisco veniva a trovarsi al centro della scala micrometrica, posto alla sua volta all'altezza precisa dell'asse dei poli. Aumentando l'intensità del campo si osserva che l'abbassamento dell'acqua, non resta uguale all'innalzamento della

(1) V. bibliografia nella mia nota « Magnetochimica ecc. » Gazz. Ch. It. 1915. p. II.

(2) Rostocker Diss. 1914.

### *Confronto fra $\chi$ in acqua e in solventi organici. Numeri di magnetone.*

Ciò che più nettamente emerge dalle mie ricerche è ii valore elevato di $\chi$ pei sali magnetici nei solventi organici esaminati; valori sempre più elevati che in acqua nelle stesse condizioni di concentrazione. Se l'esperienza qualitativa di Drapier, sopra citata, era tale da invitare a una ricerca atta a mettere in relazione la suscettività dei sali paramagnetici disciolti coll'attitudine del solvente a dissociare, nessun risultato più inaspettato potevano dare queste ricerche, dalle quali emerge che non solo in solventi notevolmente dissocianti quali acido formico e alcool metilico, ma anche in meno dissocianti quali alcool etilico e isobutilico e pochissimo dissocianti quali alcool isoamilico ed etere, si ha una suscettività superiore a quella che si manifesta in acqua. In apparenza almeno, la questione delle relazioni fra suscettività e dissociazione, già resa oscura dall'andamento della suscettività colla diluizione, diventa, in seguito ai risultati di queste ricerche, più oscura che mai, a causa di questa influenza nulla, anzi si potrebbe dire negativa, dell'azione ionizzatrice del solvente. E' vero che nelle vaste ricerche sulla conducibilità in solventi organici non sono, come pur troppo ho dovuto constatare, i sali dei metalli magnetici i più studiati e che è un po' pericoloso parlare in linea generica di potere dissociante di un solvente dato il comportamento elettivo rispetto a sali diversi; tuttavia anche senza ricorrere ai risultati dell'esperienza di Kahlenberg e Lincoln [1] con cloruro ferrico in alcool metilico, etilico e acetone (esperienze che mostrano una conducibilità minore che in acqua e l'impossibilità di raggiungere valori limiti), basterà ricordare che anche ammettendo l'inverosimile ipotesi che il cloruro ferrico sia completamente dissociato in etere, ciò non servirebbe a spiegare (ammettendo la suscettività in relazione colla dissociazione) che la suscettività sia $\frac{1}{3}$ superiore che in acqua, quando certo, alla diluizione d'inattività il cloruro ferrico è per più di $\frac{2}{3}$ dissociato.

In contraddizioni analoghe si cadrebbe se si volesse ammettere l'ipotesi, pure inverosimile, di una maggiore azione delle molecole

(1) Journal phys. Chem. *3*, 12 (1899).

indissociate: si dovrebbero avere, specie in acqua, aumenti fortissimi colla concentrazione (mentre che aumentandola si finisce coll'avere diminuzione, al di là del punto di massimo); sarebbero inesplicabili i valori talora quasi uguali ottenuti con solventi di diversissimo potere dissociante ecc.

Per avere tutti gli elementi per discutere a fondo la questione riporterò i numeri di magnetone calcolati a concentrazioni corrispondenti approssimativamente al punto d'inattività; al calcolo si sono portate le note correzioni corrispondenti agli anioni.

*Valori di n in solventi organici.*

| | n |
|---|---|
| $FeCl_3$ in alcool metil. | 30,35 |
| » » etilico | 30,71 |
| » » metil. + HCl | 32,00 |
| » » etilico + HCl | 32,09 |
| » » isobutilico | 30,70 |
| » » isoamilico | 30,04 |
| » » allilico | 30,30 |
| » in acido formico | 30,00 |
| » » acetico | 31,12 |
| » in acetato di etile | 20,40 |
| » in acetone | 30,60 |
| $FeC'_3$ in etere | 32,97 |
| $MnCl_2$ in alcool metilico | 29,52 |
| » » etilico | 29,70 |
| $CoCl_2$ in alcool metilico | 25,49 |
| » » etilico | 25,60 |
| » in acetone | 25,90 |
| » in acetone + HCl | 25,90 |
| » in alcool isoamilico | 26,13 |
| $Co(NO_3)_2$ in acetone | 25,13 |
| $NiCl_2$ in alcool metilico | 17,05 |

Tale calcolo è stato fatto per poter confrontare i numeri ottenuti coi solventi organici con quelli ottenuti coll'acqua, non per constatare se n è intero o no. Emerge nel modo più evidente che i numeri ottenuti sono in generale notevolmente superiori a quelli ottenuti in acqua come si può desumere confrontandoli coi dati riportati nei lavori di Weiss. Sopra 21 dati, 11 corrisponderebbero alla teoria ammettendo lo stesso limite di errore che ammette il Weiss. L'esame e la discussione sulle risultanze sperimentali mi hanno persuaso che la ricerca di n. nel caso di soluzioni ha un valor dubbio e che l'applicabilità della teoria del magnetone alle soluzioni sia molto discutibile. Esporrò in seguito le ragioni di tale apprezzamento: per ora però tengo a notare che i dati sopradetti, non corrispondenti alla teoria nella maggior parte dei casi, non sono fra le ragioni e le prove che io possa addurre per provare tale asserto. Quando si pensi entro quali limiti siano variati i dati relativi alla costante dell'acqua e che solo recentemente, dopo lunghe e accurate

ricerche si è potuto fissare tale dato con una certa sicurezza si comprende che nè io, nè gli AA. che hanno misurato la suscettività dei solventi organici studiati, potevano dare cifre aventi lo stesso grado di precisione di quella dell'acqua. Tanto più che detti solventi si possono purificare molto più difficilmente dell'acqua: specialmente poi riesce difficile togliere le ultime tracce di acqua e impedire, data la igroscopicità di molti di essi, di riassorbirla dall'aria durante le manipolazione e le misure stesse. Perciò, come si è detto, i calcoli fatti servono solo pel confronto colle soluzioni acquose e come tali dimostrano in modo sicuro che i numeri n sono in generale notevolmente superiori a quelli ottenuti con quest'ultime.

*Sull' applicabilità della teoria del magnetone alle soluzioni.*

Secondo la teoria cinetica pel magnetismo di Langevin ogni molecola conterrebbe un gran numero di elettroni descriventi orbite chiuse; ciascuno di essi fornirebbe un certo momento magnetico. Stabilendo un campo magnetico la reazione degli elettroni creerebbe il *diamagnetismo:* il *paramagnetismo* sarebbe un fenomeno presentato da quelle molecole in cui il momento magnetico risultante è diverso da zero.

Secondo il calcolo di Longevin, se $\sigma_{m_0}$ è il momento magnetico di una molecola allo zero assoluto si ha

$$\sigma_{m_0} = \sqrt{3RT\chi} = \sqrt{3RC_m}$$

ove $\chi$ è al solito la *suscettività molecolare,* T la temp. assoluta, R la costante assoluta dei gas (83, 155 $10^6$erg. gradi).

Langevin ha considerato il caso dei gas perfetti. Weiss ha esteso la teoria ai solidi colla sua concezione del *campo molecolare,* e alle soluzioni come quelle che realizzano, al pari dei gas perfetti, le condizioni cui si riferisce la teoria di Longevin. Weiss ha trovato che in molti casi i valori di $\sigma_{m_0}$ così calcolati sono multipli interi di una costante universale, data in unità assolute da 1122.1. Questa rappresenterebbe il momento magnetico del *magnetone grammo:* dividendo per la costante N di Avogrado si otterrebbe il momento magnetico del magnetone stesso.

Oltre all'importanza di queste ricerche dal punto di vista delle teorie generali della materia, esse si presenterebbero interessanti

anche dal punto di vista strettamente chimico. Il numero di magnetone per i diversi sali (semplici e complessi) di uno stesso metallo magnetico à diverso e, secondo Weiss, dipenderebbe dal modo con cui gli atómi sono articolati nella molecola, dal grado di libertà di orientazione ecc.

Ora senza discutere in merito alle sopradette teorie e a certe considerazioni sulla struttura delle molecole che fanno talora rivivere certe concezioni già da lungo tempo sorpassate, sulla costituzione dei composti inorganici, nascono gravi dubbi sull'applicabilità della teoria di Weiss ai sali disciolti, sia perciò che riguarda il significato dei numeri *n*, sia per le ragioni colle quali si vorrebbero giustificare i diversi numeri ottenuti per i sali dello stesso metallo.

Già Heidweiller il quale ammette che la suscettività deve dipendere dalla dissociazione e aumentare con questa, obiettò che i dati di Weiss erano basati su costanti non tutte esatte (specie quella dell'acqua) ottenute da Pascal. Ora è vero che calcolando i numeri *n* mediante le più precise misure di Liebknecht e Wills, di Cabrera e Moles ecc. si ottengono del pari molti numeri approssimativamente interi; ma ciò a mio parere dimostra il pericolo di trarre conclusioni dai numeri ottenuti quando si considera 0,2 l'errore di esperienza mentre è 0,5 lo scarto massimo: vi sono due probabilità favorevoli, contro tre contrarie che i dati corrispondano alla teoria qualunque essi siano. E d'altra parte le eccezioni sono numerose e i numeri accertati con sicurezza come approssimativamente interi si riferiscono principalmente ad alcuni sali semplici di nichel, ferro, cobalto e manganese e di qualche elemento raro; anzi puòdirsi che una certa sicurezza si ha solo per i sali di nichel essendovi per i sali degli altri elementi notevoli divergenze fra gli A e talora ottenendosi numeri bensì approssimativamente interi, ma diversi per lo stesso sale! Oltre all'eccezione assoluta, riconosciuta dallo stesso Weiss del ferrocianuro di potassio che è diamagnetico e del ferricianuro che non dà un numero intero, fanno eccezione i numerosi sali complessi del cobalto, esaminati da Feytis [1] i quali sono diamagnetici e forse diamagnetici saranno quelle centinaia di composti di Fe, Ni, Co classificati colla teoria di Werner e aventi 6 come numero di coordinazione. La diluizione limite alla quale corrisponde per $FeCl_3$ un nume-

[1] C. R. *53* (1911) p. 670.

ro intero è diversa per vari A. anzi come vedremo questa diluizione limite a cui $\chi$ diviene costante non esiste, sicchè fermarsi a quella diluizione per la quale *n* viene intero è un voler far tornare la teoria a tutti i costi. Inoltre nelle soluzioni di cloruro ferrico v'è una parte idrolizzata che divenendo colloidale non dà, come è noto effetto magnetico alcuno: quindi il calcolo della concentrazione di $FeCl_3$ è erroneo. E sono appunto le misure eseguite in presenza di HCl (Cabrera e Moles) atto a impedire l'idrolisi, che non danno affatto numeri interi! Finalmente anche alcuni sali magnetici delle terre rare non corrispondono (Feytis) per quanto si cerchi a proposito di essi. salvare la teoria colle ipotesi più azzardate. Alcuni dati poi che portano a numeri interi sono tali da essere, anzichè un sostegno della teoria una prova negativa, perchè mostrano la facilità di ottenere casualmente numeri interi, con cifre alle quali non è difficile negare a priori la precisione necessaria per misure di questo genere. Per es. si riporta che il permanganato di potassio soddisfa alla teoria e dà $n = 4$; ciò in base a un vecchio dato di Pascal, riportato insieme a molti altri e atto sopratutto di dimostrare il paramagnetismo pressochè nullo di questo sale. Quando si pensi che la suscettività dei sali manganosi è centinaia di volte superiore a quella del permanganato come segue dagli stessi dati di Pascal e si consideri quanto sia difficile ottenere questo sale privo di tracce di sali manganese o impedire che questi si formino nelle soluzioni, si può facilmente arguire che attendibilità possa avere la cifra adottata come prova della teoria e come si possa appurare che l'errore sperimentale nel calcolo di n non supera 0,2! Obiezioni analoghe si possono fare pel citrato di ferro e ammonio e altri sali esaminati da Pascal; è noto che le soluzioni di questi sali costituiscono un miscuglio di svariati sali complessi, in sconosciuti rapporti di equilibrio, varianti di composizione per piccole variazioni dall'acidità all'alcalinità e il trovare n approssimativamente intero rappresenta un semplice caso.

Che la determinazione su alcuni sali porti per *n* un numero approssimativamente intero non è un caso più meraviglioso dell'altro che riferendoci al peso atomico dell'ossigeno posto uguale a 16 risulti per molti elementi un peso atomico intero; pure, nonostante che per alcuni di questi il peso sia accertato fino alla seconda cifra decimale, nessuno pensa più a far rivivere l'ipotesi di Prout.

Inoltre ancora più precise obiezioni possono essere portate tenendo conto dello stato dei corpi in soluzione, alle diluizioni di solito impiegate per la determinazione di $n$. In generale i numeri $n$ sono calcolati alla maggior diluizione possibile: tale diluizione però non è grande altrimenti non si possono aver più dati attendibili. I dati più precisi si possono ottenere, col così detto metodo del punto nullo, alla concentrazione d'inattività, alla quale la gr. molecola non è sciolta mai in più di 20 litri. Cabrera e Moles [1] hanno impiegato diluizioni anche maggiori, ma non oltre gli 80 litri. Anche a prescindere dalle ricerche di Philipp [2] il quale ha trovato che p. es. per $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ $Ni(NO_3)_2$, meglio che in soluzioni diluite si ottengono numeri $n$ approssimativamente interi alle concentrazioni fortissime corrispondenti al punto di massimo. è facile dimostrare che anche alle diluizioni massime alle quali è stato determinato $\varkappa$ e quindi $n$, era presente in soluzione una miscela di ioni, e di molecole indissociate. Infatti alle diluizioni sopra dette neanche un ottimo elittrolita è completamente dissociato. A v=100, cioè a una diluizione maggiore, il cloruro di potassio, p. es., contiene ancora il 5 % di molecole indissociate.

Pel cloruro ferrico è difficile stabilire dati sicuri a causa dell'idrolisi, ad ogni modo è assai poco probabile che il grado di dissociazione di questo sale sia superiore a quello del cloruro di potassio.

Pel cloruro di cobalto [3] a v=32 per la meno il 15 % non è dissociato; a v=64 e v=128 abbiamo rispett. 11 e 7 % di sale dissociato. Ciò supponendo che a v=1024 il sale sia completamente disociato; se non lo fosse tale rapporto sarebbe ancora superiore

Pel solfato di cobalto poi a v=128 ancora il 24 % non è dissociato. Pel cloruro di nichel a v=64 e v=128 la porzione non dissociata è rispett. 11.6 e 6,3 %

Pel cloruro di manganese infine a v=64 e v=121 abbiamo almeno 16 % e 6.8 % di sale non dissociato.

Per questi sali non v'è idrolisi come si vede dall'andamento della conducibilità colla diluizione: e l'idrolisi non è misurabile neanche a 60°.

(1) Archiv. de Geneve *35*, 425 (1913); *36*, 502, (1913); *37*, 324, (4914).
(2) Loc. cit.
(3) V. Landolt Tabellen — 4 Anfl. — pag. 1109.

Dunque per tutti i sali nominati, anche a una diluizione superiore alle massime alle quali furono determinati $x$ ad $n$, si ha una notevole frazione di sale non dissociato.

Perciò se ammettiamo p. es. che ai soli ioni o alle sole molecole indissociate sia dovuta la suscettività, allora il calcolo di $n$ fatto in base alla concentrazione dell'intero sale non ha senso.

Se ammettiamo che la suscettività sia determinata in parte dagli ioni, in parte dalle molecole non dissociate ed ai primi, com' è più probabile, competono costanti magnetiche diverse dalle seconde, allora del pari il calcolo di $n$ non ha senso, come se fosse fatto per una miscela di sali diversi.

*Non resta che un' unica possibilità: che agli ioni magnetici e alle molecole indissociate spetti la stessa costante magnetica.* A parte l'inverosimiglianza di una tale ipotesi in disaccordo con quelle stesse considerazioni colle quali si vuol spiegare il diverso numero di magnetone per sali diversi di uno stesso metallo, resterebbe inesplicabile il comportamento dei numerosi sali complessi diamagnetici. Non solo ma anche sali semplici come il cloruro e solfato ferrico hanno diversi numeri di magnetone: ora gli ioni Fe in soluzione sono gli stessi in un caso e nell'altro. Dunque la differenza è imputabile alle molecole neutre: ma se queste hanno lo stesso comportamento dei corripondenti ioni, come s' è dovuto ammettere per salvare il significato $n$, dovendo essere identico il comportamento dei primi, tale dovrebbe essere anche quello delle seconde. Onde si cade manifestamente in assurdo.

Le mie esperienze con solventi organici costituiscono infine un'altra prova contraria. I valori molto più elevati che in acqua non si possono in alcun modo spiegare con le ipotesi colle quali si spiega il diverso valore di $n$ per sali dello stesso metallo. In ogni caso è più facile che si formino molecole associate in solventi organici piuttosto che in acqua; quindi non vedo in che modo si possano spiegare gli alti numeri ottenuti.

### *Flusso dei sali magnetici nel solvente sotto l'azione di un campo magnetico*

### *La teoria dei solvati.*

Nelle considerazioni del capitolo precedente, le principali obiezioni all'applicabilità della teoria del magnetone ai sali disciolti,

muovono dal principio che le soluzioni anche al grado massimo di diluizione al quale si poterono determinare le costanti magnetiche si compongano, per ciò che riguarda il soluto di due parti: ioni e molecole neutre: ed essendo poco verosimile, anzi in contraddizion con altri fatti che agli uni e alle altre competa la stessa costante, devesi solo al caso se qualche volta torna per $n$ un numero approssimativamente intero.

Ma, come ho detto, il Vaillant ha tentato inutilmente di ricavar costanti per l'una e per l'altra parte; l'andamento di $\varkappa$ colla diluizione è irregolare. Altrettanto strano è, come s'è visto il comportamento in solventi organici. Si ha talora un singolare contrasto di fenomeni: in soluzione eterea p. es. v'è una dissociazione piccolissima e talora la conducibilità molecolare diminuisce colla diluizione (Cattaneo, Kablukoff); invece la suscettività è fortissima e cresce colla diluizione. Neanche i sali complessi sembrano portar luce sulla questione: alcuni sono diamagnetici, altri hanno suscettività per lo meno uguale a quella dei sali semplici.

L'Heidweiller il quale, come ho detto, parte dal principio che la suscettività del sale disciolto aumenta probabilmente colla dissociazione ammette l'esistenza di un fenomeno perturbante dovuto alla formazione (in soluzioni piuttosto concentrate) di catene analoghe a quelle di Grothus. I disciolti magneti elementari si ordinerebbero come la limatura di ferro in un campo magnetico e per le maggiori masse dei magneti generati diminuirebbe l'influenza delle oscillazioni termiche. La diminuzione poi del magnetismo atomico a concentrazioni ancora superiori a quelle corrispondenti al massimo, sarebbe dovuto alla formazione di complessi o di anelli astatici.

Ma in ultima analisi abbiamo un'ipotesi sostituita a un fatto: l'A. stesso la considera come un semplice tentativo di spiegazione. Essa non potrebbe d'altronde spiegare il comportamento delle soluzioni in solventi organici.

A me sembra che molto più generale sia la ragione del comportamento magnetico delle soluzioni, cosi imprevedibile e pieno di contraddizioni e di irregolarità. Un terzo fattore importante, a mio credere, è stato completamente trascurato nelle discussioni su questo argomento: quello del movimento delle molecole del soluto entro al solvente sotto l'azione del campo magnetico. A tale possibilità avevo

già accennato in una nota preliminare [1] nella quale però la questione era trattata in un modo troppo unilaterale, sotto l'impressione dell'erronea esperienza di Drapier, dalla quale sembrava risultare che assolutamente solo gli ioni potessero determinare la suscettività delle soluzioni.

Ammettendo che la suscettività delle soluzioni risulti dalla somma algebrica di quella del solvente e del soluto (moltiplicate rispett. per la frazione dell'uno e dell'altro) si viene implicitamente ad ammettere che il solvente sia rigidamente connesso col soluto, o se si vuole, che formi un tutto unico con esso, altrimenti per l'applicazione di forze contrarie all'uno e all'altro (prodotte dal campo magnetico) si dovrebbe produrre un flusso del soluto nel solvente, regolato dalle note equazioni della dinamica e quindi l'azione paramagnetica del sale non dovrebbe modificare il comportamento del solvente o dovrebbe manifestarsi solo incompletamente, restando in parte mascherato da questo movimento di concentrazione in direzione dei poli. Si potrebbe osservare che tale aumento di concentrazione in vicinanza dei poli non si verifica: infatti lasciando anche per molto tempo una soluzione magnetica fra i poli di una potente elettrocalamita non si verifica cambiamento alcuno di concentrazione in vicinanza di questi. Ma è facile rilevare che anche ammettendo tale movimento esso non è tale da potersi manifestare. Con una particella di sostanza magnetica sospesa in un liquido, piccola ma visibile, p. es. del diametro di 0,1 mm. si vede che per la resistenza del liquido il movimento col quale la particella si avvicina a uno dei due poli è piuttosto lento.

Si supponga per semplicità che tale particella sia sferica e che essa venga suddivisa in tante sfere del diametro di 1 $\mu\mu$; esse avranno ancora una grandezza superiore alle grandezze molecolari e saranno in numero di $10^{15}$. Se f è la forza magnetica che agiva sulla particella primitiva, e si consideri lo spostamento prodotto in un intervallo abbastanza piccolo sì da poter considerare f come costante, la forza che agirà sulle particelle piccole sarà f: $10^{15}$. Sapendo per ciò che si ha per la formola di Stokes $v = \frac{f}{6\pi\eta r}$ (v ve-

[1] Sul significato della dipendenza fra suscettività e dissociazione — Gazz. Chimica It. 1915, P. I.

locità, $\eta$ coeff. di attrito, r raggio delle particelle) nel 1° caso si avrà in min. $v = \frac{10 f}{6 \pi \eta}$, nel 2° $v' = \frac{f}{6 \pi \eta 10^9}$, donde $v = 10^{10} v'$, cioè la velocità sarà in questo caso un miliardo di volte più piccola; donde uno spostamento inapprezzabile anche in un tempo lunghissimo.

Dunque il non avvenire un apprezzabile aumento di concentrazione ai poli, non esclude che tale movimento avvenga; esso è ad ogni modo lentissimo per quanto non si possa caloolare esattamente, non conoscendo noi quale sia la forma delle molecole e se la formola di Stokes si può esattamente applicare anche a grandezza molecolare.

Ora è noto che p. es. le sostanze magnetiche allo stato colloidale non modificano sensibimente le proprietà magnetiche del liquido dispersore, il quale resta diamagnetico come prima. Il Wiedemann aveva calcolato che la formazione d'idrato ferrico colloidale diminuisse di $\frac{1}{6}$ la suscettività del sale idrolizzato: ma egli non possedeva a quell'epoca i mezzi per determinare esattamente quale fosse la frazione idrolizzata e quella ridotta alle stato colloidale; egli ammetteva p. es. che sospendendo $Fe(OH)_3$ in una soluzione di $Fe Cl_3$ esistesse allo stato colloidale tutto l'idrato ferrico aggiunto, mentre in realtà si ha anche la formazione di sali basici non colloidali. Ma le ricerce di Pascal, Drapier ecc. mostrano che le soluzioni colloidali non manifestano magneticamente un'azione molto diversa dal solvente.

É evidente ciò che succede in questo caso: sotto l'azione del campo si avrà un flusso delle particelle colloidali magnetiche (tale infatti si manifestano le sostanze corrispondenti allo stato solido) senza spostamento tuttavia apprezzabile. poichè data la grandezza delle particelle ultramicroscopiche potremmo ripetere a un dipresso il ragionamento precedente: essendo d'altra parte la distanza fra le particelle attigue ancora troppo grande poichè il movimento di queste possa, per l'attrito del liquido, trascinare in parte nel suo movimento il liquido stesso, non si avrà modificazione sensibile nello spostamento provocato nel solvente stesso, quale esso appare p. es. nel manometro Quincke.

Quando noi passiamo però dall'ordine di grandezza delle particelle colloidali a quello delle vere e proprie molecole, allora le di-

stanze (a parità di concentrazione) fra due molecole vicine diverranno di gran lunga minori ad onta del minor diametro specialmente poi se esse sono notevolmente ingrandite dall'idratazione. Quindi il liquido intermedio potrà venire parzialmente trascinato per forza d'attrito nella direzione delle particelle magnetiche muoventesi sotto l'azione di una forza maggiore.

Però non avverrà mai come se il solvente fosse rigidamente connesso col soluto: l'effetto sarà sempre minore perchè avverrà uno slittamento dei soluto nei solvente, il quale potrebbe essere evitato solo con un fortissimo attrito; in tal caso solo il valore di $\chi$ calcolato coi mezzi e con le formule note potrebbe dare la vera, costante magnetica del sale. In generale avverrà qualche cosa d'intermedio fra il caso limite delle soluzioni colloidali e quest'ultimo caso, poichè il divario fra le particelle ultramicroscopiche e gli amicroni e le molecole ordinarie non è grandissimo.

In generale dunque non si avrà un equilibrio statico. ma uu apparente equilibrio dinamico, poichè le particelle magnetiche muoventisi con enorme lentezza potranno raggiungere dopo un tempo lunghissimo un vero stato di equilibrio, quando la reazione provocata dalla deformazione della soluzione (cioè dall'ineguale concentrazione) equilibrerà la forza deformante. Noi potremo bensì stabilire una risultante di tutte le forze applicate alle molecole del soluto atta a rappresentarci la causa dello spostamento generale della soluzione, diverso da quello del solvente. ma essa avrà un valore minore di quella che si otterrebbe se solvente e soluto costituissero un tutto unico.

Se la soluzione è concentrata, se le molecole sono notevolmente ingrandite per idratazione o in generale per solvatazione, gli spazi intermedi occupati dal solvente saranno piccolissimi e quindi per l'esistenza di forze d'attrito fra le molecole del solvente e fra queste e quelle del soluto, dato il piccolo momento delle forze tendenti ad allontanare le une dalle altre nei punti inlermedi, la deformazione potrà essere assai piccola.

Aumentando la diluizione p. es. portando da $v = 1$ a $v = n$, la distanza fra le molecole vicine diventerà in media $\sqrt[3]{n}$ volte maggiore, data la omogeneità della soluzione. Per questo aumento della distanza, crescendo il momento nelle forze tendenti a spostare

il solvente rispetto al soluto nelle posizioni intermedie, tenderà ad annentare il movimento di quello rispetto a questo considerato come fermo. Tale movimento, come s'è detto sarà lentissimo e tale da non condurre, anche in un tempo lungo a uno stato di equilibrio: s'immagini il movimento di un liquido in un viscosimetro in cui il capillare fosse dell'ordine di grandezza della distanza fra due molecole vicine, in una soluzione sia pure diluita.

Dunque col crescere della diluizione tenderà ad aumentare questo flusso che va a detrimento dello spostamento generale del liquido.

Se noi consideriamo ora la soluzione di un sale magnetico in essa avremo degli ioni cui competerà una costante magnetica $\chi_1$ e delle molecole indissociate cui comporterà una costante $\chi_2$.

Indicando con $\chi$ la suscettività del soluto, con $\alpha$ il grado di dissociazione, non sarà $\chi = \chi_1 + (1 - \alpha)\,\chi_2$ come aveva tentato di considerare il Vaillant, ma

$$\chi = \alpha\,\chi_1\varepsilon_1 + (1 - \alpha)\,\chi_2\,\varepsilon_2$$

essendo $\varepsilon_1$ e $\varepsilon_2$ due coefficenti variabili da 0 a 1, dipendenti dalla causa sopradetta e quindi dalla concentrazione della soluzione dalla grandezza delle particelle del soluto e dell'attrito interno del solvente.

Si comprende che i coeff. $\varepsilon_1$ e $\varepsilon_2$ diminuiranno colla diluizione, ma ci possono essere delle cause compensatrici per le quali la diminuzione di $\chi$ s'attenua o in qualche caso si traduce in un aumento.

Esse potranno essere le seguenti:

1° Se $\chi_1 > \chi_2$ se cioè la costante relativa agli ioni è maggiore, l'aumento, colla diluizione della frazione $\alpha$ di sostanza dissociata può compensare anche l'effetto della diminuzione dei coefficienti $\varepsilon$. Ciò tanto più se a parità di altre condizioni è $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$: ciò che potrebbe avvenire anche, trattandosi di ioni, per vincoli elettrostatici che in virtù della carica leghino le molecole dei solventi agli ioni stessi, come misi in evidenza nella nota sopracitata.

2° Per un *aumento* (in seguito alla diluizione stessa) *della solvatazione delle molecole neutre e degli ioni stessi:* ciò tende ad attenuare l'aumento della distanza delle molecole in seguito alla diluizione.

E' noto quale importanza abbia assunto in questi ultimi tempi la teoria dei solvati. Intravista dal genio di Mendèlejeff il quale non trovava che essa fosse in contrasto colla teoria di Van t'Hoff e prevedeva che le teorie chimiche e fisiche delle soluzioni si sarebbero completate a vicenda, si dimostra infatti oggidì un necessario complemento della teoria degli elettroliti. Che si formino p. es. idrati in soluzione acquosa non si può dubitare per quanto sia difficile stabilirne la composizione e i dati dei diversi AA. sulla loro composizione presentino forti divergenze: ad ogni modo essi esistono e la quantità di acqua che contengono cresce colla diluizione. E' probabile che una parte sia combinata alle molecole indissociate e una parte agli ioni stessi: e che una parte sia combinata agli ioni è provato dai numeri che danno le mobilità elettrolitiche. Questi sono in relazione evidentemente colla grandezza degli ioni e si potrebbe tentare anche qui, come è stato fatto da qualche A., di applicare la formola di Stokes, ma basterà ricordare il fatto caratteristico che la mobilità dell'ione complesso $Fe(CN)_6$ è quasi doppia di quella dell'ione Fe, per comprendere come solo l'ipotesi dell'essere l'ione Fe combinato con uua notevole quantità di acqua può spiegare la mobilità minore di fronte a un aggruppamento contenente, oltre all'atomo del ferro, altri dodici atomi.

Tornando alle costanti magnetiche è da prevedersi perciò, come conseguenza delle vedute dianzi espresse che a una grandissima diluizione, quando verranno a cessare gli aumenti dovuti al crescere della dissociazione e le attenuazioni alla diminuzione dovute all'aumento di grandezza delle ultime particelle pel crescere della solvatazione, si dovrà avere una diminuzione più sensibile di $\chi$ fino al limite zero, il quale sarà raggiunto quando le distanze fra le molecole saranno divenute, per la diluizione, dello stesso ordine di grandezza delle distanze dei granuli in una soluzione colloidale. Non è impossibile che nuovi metodi più sensibili permettano un giorno di verificare tale conclusione con soluzioni più diluite di quelle per ora sperimentate. Quello però che anche ora si può accertare è che in generale con soluzioni acquose non si raggiunge quel preteso limite al quale si calcola il numero n. P. es. con cloruro ferrico e solfato ferrico Cabrera e Moles (loc. cit.) trovano

| $FeCl_3$ | | | $Fe_2(SO_4)_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| m | $\chi\,10^7$ | Diff. | m | $\chi\,10^7$ | Diff. |
| 12.351 | 813 | | 66,78 | 2470 | |
| | | 7,0 | | | 28 |
| 8,247 | 806 | | 33,80 | 2442 | |
| | | 8,3 | | | 33 |
| 4,162 | 797,7 | | 23,26 | 2409 | |
| | | 13,1 | | | 32 |
| 2.105 | 784,6 | | 11,73 | 2377 | |
| | | | | | 50 |
| | | | 3.508 | 2320 | |

Non si comprende davvero che cosa autorizzi ad ammettere raggiunto il valore limite all'ultima diluizione. Forse perchè solo a questa diluizione $n$ è intero?

La stessa osservazione, come s'è veduto, si potrebbe fare per le soluzioni in solventi organici. Sarà induzione troppo ardita concludere che $\chi$ colla diluizione tende al limite zero, ma ad ogni modo tale induzione è sempre più corretta che il supporre che a diluizione maggiore la diminuzione non prosegua.

Le considerazioni esposte permettono altresì di chiarire la questione del massimo. Partendo da soluzioni concentratissime nelle quali esisterà un gran numero di molecole indissociate o magari polimerizzate (cioè aventi ancora quella complessità molecolare che è propria dello stato solido e che impedisce appunto di mettere in relazione la suscettività dei sali solidi con quella dei sali disciolti [1]) e diluendo si avrà dapprima un aumento della suscettività del sale disciolto per depolimerizzazione e aumento di dissociazione, non compensato a sufficenza dalla diminuzione dei coefficenti che noi abbiamo indicato con $\varepsilon_1$ e $\varepsilon_2$; poi divenendo più lento l'aumento per la dissociazione prevarrà la diminuzione di $\varepsilon_1$ e $\varepsilon_2$ pure resa lenta dall'aumento di solvatazione; onde per una certa regione di concentrazione vi saranno valori stazionari o leggermente decrescenti, poi infine s'anderà accentuando la diminuzione. E' da notarsi inoltre che data la labilità della maggior parte dei solvati noi possiamo considerare la suscettività di questi come una proprietà additiva del sale e del solvente. Infatti Feytis [2] studiando la suscettività d'idrati solidi ha constatato appunto tale principio ad eccezione dei casi in cui l'acqua è fortemente unita; per es per $CuSO_4.5H_2O$ si ha una

(1) Allo stato solido la maggior complessità molecolare dei sali tende probabilmente ad attenuare la suscettività; però non interverrà evidentemente la causa di diminuzione che noi abbiamo studiato in soluzione.

(2) C. R. *53*, p. 670 (1911).

suscettività uguale a quella di $CuSO_4 + 4H_2O$; la quinta molecola di acqua, fortemente unita, come è noto, perde in questo caso la propria individualità, dal punto di vista magnetico. Ma l'esistenza di qualche molecola del solvente fortemente unita sì da entrare nella categoria delle combinazioni ordinarie, non avrà grande influenza nel comportamento della soluzione sia perchè in generale la frazione di solvente in una soluzione non eccessivamente concentrata è assai maggiore della frazione di soluto, sia perchè le costanti di solventi diamagnetici sono, in valore assoluto, di gran lunga inferiori alle costanti dei più comuni sali paramagnetici.

Come si spiega poi l'elevato valore di $\chi$ nei solventi organici? Essendo in essi la dissociazione in generale minore che in acqua, l'unica spiegazione possibile sarebbe quella di una maggiore solvatazione delle particelle del soluto, ciò che produrrebbe valori più elevati di $\varepsilon_1$ e $\varepsilon_2$: cioè una connessione fra soluto e solvente tale da ridurre al minimo lo slittamento. Ciò secondo me s'accorda assai bene col fenomeno stesso dell'elevatissima, eccezionale solubilità di alcuni dei sali magnetici nei solventi organici studiati. Poichè forse la formazione di solvati precede ed è la causa stessa dell' elevata solubilità di questi sali (un concetto analogo espresse di recente il Weimarn). In generale è noto che una sostanza è specialmente solubile in quei solventi coi quali ha analogia di costituzione: abbiamo talora per una sostanza i così detti *solventi naturali* quali l'acqua per gl'idrati alcalini, gli alcool per gli alcoolati alcalini ecc., in cui la solubilità raggiunge delle cifre elevatissime. Ora appunto in molti casi la combinazione di un sale con acqua fa diminuire i caratteri differenziali fra l' uno e l'altro e provoca o aumenta la solubilità stessa; un es. caratteristico l'abbiamo nel solfato di rame che tende a divenire insolubile nell'acqua a una temperatura che renda impossibile la formazione di idrati. Negli alcool in generale nei solventi organici in cui l' analogia di costituzione coi composti inorganici è minore, i pochi casi di solubilità elevata (quali sono quelli dei quali ci siamo occupati nelle nostre esperienze) sono probabilmente in relazione con un' elevatissima solvatazione, tale da ridurre di molto i caratteri differenziali del solvente e del soluto.

Riassumendo le considerazioni svolte in questo capitolo, credo di aver dimostrato la necessità di tener conto di questo importante

fattore della suscettività di una soluzione: il movimento del soluto nel solvente, sotto l'azione del campo, anche se tale da sfuggire all'osservazione diretta. Mi sembra che ciò che avviene per le soluzioni colloidali di sostanze magnetiche sia una prova sufficente dell'ipotesi fatta, portata in questo caso alle estreme conseguenzè; una prova anche più sicura si potrà forse avere dallo studio di soluzioni diluitissime se si potranno vincere le difficoltà che ad esso s'oppongono e dimostrare che veramente la suscettività tende a zero colla diluizione. Certo che come s'è detto, se in base ai dati conosciuti si può arrischiare un'induzione essa dev'essere nel senso che il limite di $\chi$ colla diluizione è zero poichè come s'è visto dai dati poc'anzi citati la diminuzione non accenna affatto a rallentare alle più grandi diluizioni studiate. Ad ogni modo vari fatti vengono spiegati colla ipotesi fatta.

Forse lo studio di soluzioni diluitissime nelle quali, scomparse ormai le cause compensatrici dovute all'aumento di dissociazione e solvatazione si potrà mettere a nudo l'influenza di questo terzo fattore, permetterà di porre una teoria completa del fenomeno. Certo gravi difficoltà si presentano per fondare le basi di una tale teoria: e cioè le variazioni delle grandezze molecolari a varie diluizioni per solvatazione, il dubbio sull'applicabilità di certe formole della dinamica a grandezze dell'ordine delle molecole, infine l' influenza dell'agitazione termica la quale tenderà a creare reazioni pseudo elastiche ai moti interni del soluto nel solvente.

Pisa — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico - 6 genn. 1916.

---

## Eterificazione di o-Ossiazocomposti (¹)

### Nota VIª di G. CHARRIER.

Benchè alcuni o-ossiazocomposti fossero già stati eterificati coi ioduri alchilici [2], pure nella serie degli o-ossiazocomposti derivanti dal β-naftol tale metodo di eterificazione non diede risultati soddisfacenti, poichè non essendo l'eterificazione completa e formando gli o-ossiazocomposti soluzioni solide coi loro eteri non si riusciva praticamente a separarli per cristallizzazione frazionata. Così Weinberg [3] facendo agire il bromuro di etile sull'1-fenilazo-2-naftol ottenne una sostanza oleosa, che era costituita dall'etere etilico impuro e da essa non riuscì a separare l'etere allo stato puro.

Dopochè in una serie di lavori in collaborazione con G. Ferreri [4] dimostrai che coi solfati alchilici l'eterificazione degli 1-arilazo 2-naftoli è completa ed è questo il miglior metodo di preparazione degli eteri di questi corpi, nello studio di essi risultarono le proprietà basiche degli eteri molto più spiccate in confronto di quelle degli o-ossiazocomposti da cui derivano: infatti la soluzione eterea degli eteri trattata con soluzione eterea di acido cloridrico lascia separare i cloridrati insolubili, mentre la soluzione eterea degli o-ossiazoderivati non dà alcun precipitato, ma soltanto una colorazione più intensa. Si può anche dire che i cloridrati degli eteri sono insolubili o non dissociati dall'etere contenente acido cloridrico, mentre nelle stesse condizioni sono solubili o dissociati i cloridrati degli ossiazocomposti non eterificati.

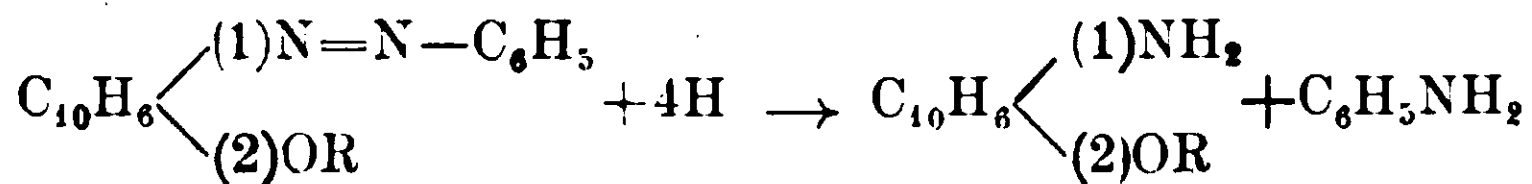
Ciò posto, su questi fatti può fondarsi un metodo di separazione degli eteri dagli ossiazocomposti e perciò data la conoscenza del diverso comportamento delle soluzioni eteree degli o-ossiazocomposti e dei loro eteri coll'acido cloridrico, si può utilizzare l'azione dei ioduri alchilici in presenza della quantità teorica di etilato sodico per eterificare gli 1-arilazo-2-naftoli, poichè con soluzione eterea di

(¹) Nota V., G. *44*, II, 228 (1914).
(²) Oddo e Puxeddu G. *35*, I, 65 (1905); *36*, II, 31, 33, 38, 40 (1906); Colombano, G. *37*, II, 471 (1907); Auwers, B. *41*, 413, 414 (1908).
(³) B. *20*, 3177 (1887).
(⁴) G. *42*, II, 117 (1912); *43*, I, 543, II, 211, 227 (1913); *44*, II, 228 (1914).

acido cloridrico si possono agevolmente ottenere i cloridrati degli eteri formatisi, da cui per azione degli idrati alcalini si può mettere in libertà l'etere dell'o-ossiazocomposto allo stato puro.

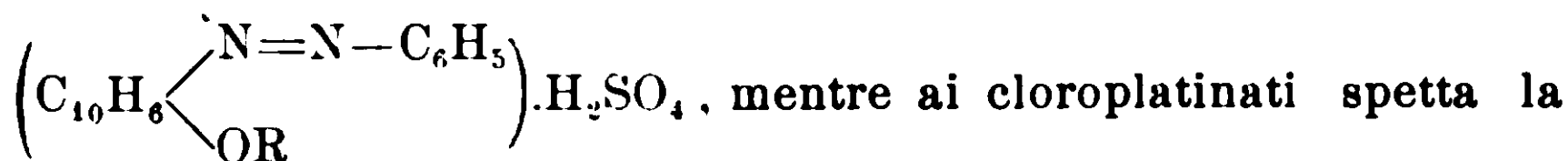
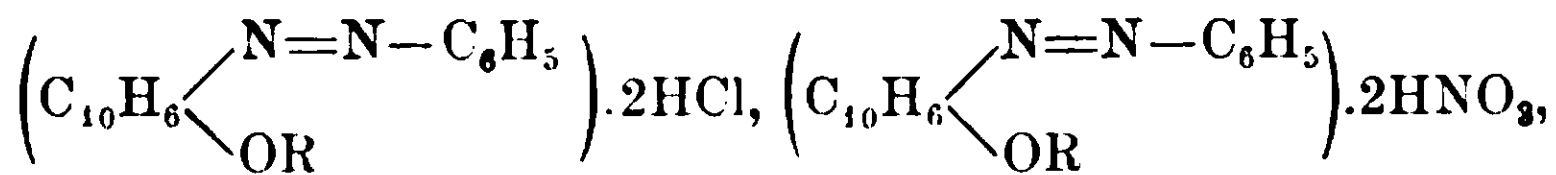
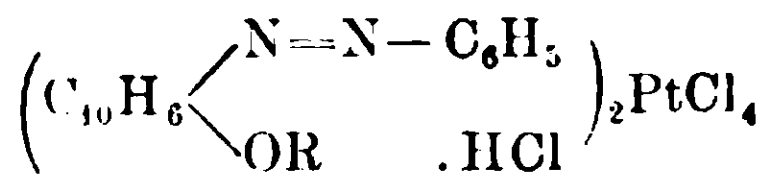
In questo modo ottenni l'etere propilico, l'isopropilico e l'isobutilico dell'1-fenilazo 2-naftol, facendo agire in presenza della quantità teorica di etilato sodico i ioduri corrispondenti sull'o-ossiazocomposto, non parendomi in questo caso conveniente far agire i solfati di propile, di isopropile e di isobutile sull'o-ossiazocomposto in presenza di eccesso di soluzione concentrata di idrati alcalini.

Gli eteri dell'1-fenilazo-2-naftol, che descrivo in questa Nota, sono sostanze ben cristallizzate, di colore rosso-vivo a granato scuro, che fondono senza decomposizione a temperatura relativamente bassa e il cui comportamento è perfettamente analogo a quello degli altri eteri di 1-arilazo-2-naftoli già descritti nelle Note precedenti. Si dimostrano alla riduzione come O-eteri, poichè con idrogeno nascente danno anilina e l'etere dell'1-amino-2-naftol secondo lo schema

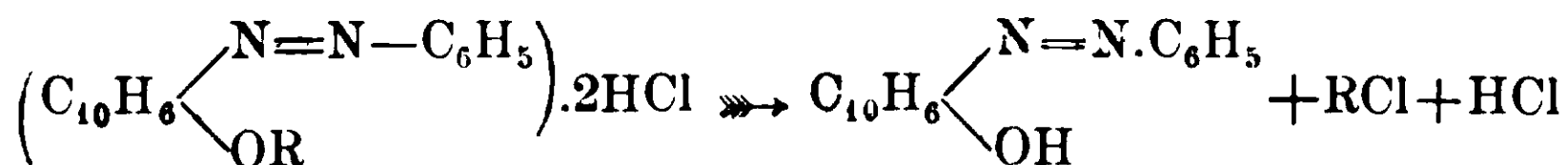
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)N=N-C_6H_5\\(2)OR\end{matrix}\right. + 4H \longrightarrow C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)NH_2\\(2)OR\end{matrix}\right. + C_6H_5NH_2$$

Funzionano da basi biacide tranne coll'acido cloroplatinico col quale danno cloroplatinati contenenti per una molecola di acido cloroplatinico due molecole di base [1]. Perciò i cloridrati, i nitrati, e i solfati descritti hanno le formole generali.

$$\left(C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N=N-C_6H_5\\OR\end{matrix}\right.\right).2HCl,\quad \left(C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N=N-C_6H_5\\OR\end{matrix}\right.\right).2HNO_3,$$

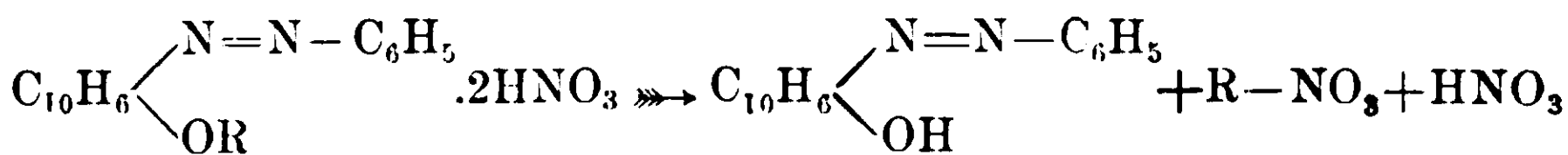
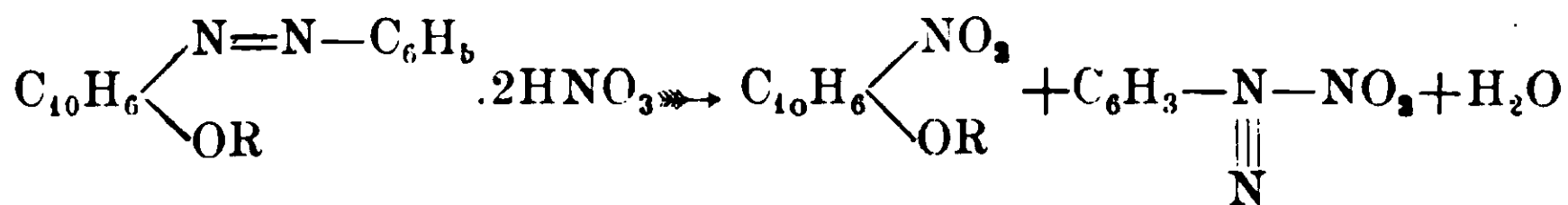
$\left(C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N=N-C_6H_5\\OR\end{matrix}\right.\right).H_2SO_4$, mentre ai cloroplatinati spetta la formola

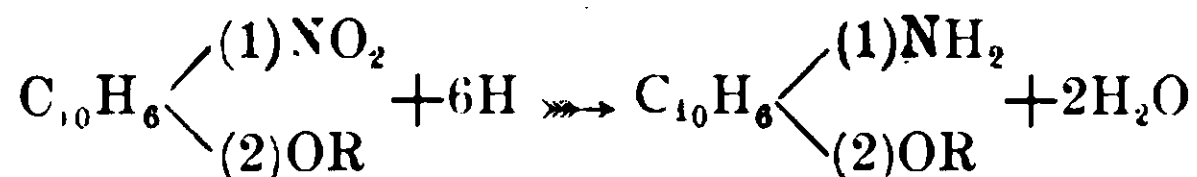
$$\left(C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N=N-C_6H_5\\OR\quad .HCl\end{matrix}\right.\right)_2PtCl_4$$

(1) Ciò d'altrondo è perfettamente analogo a quanto venne già reso noto per i sali degli altri eteri prima studiati e in particolare modo per i sali degli eteri dell'i-s-pseudocumilazo-2 naftol [G. *44*, I, 120 (1914)].

Secondo quanto venne già trovato per i cloridrati degli altri eteri studiati, anche i cloridrati degli eteri descritti in questa Nota, si scindono per azione del calore in o-ossiazocomposto, cloruro alchilico e acido cloridrico secondo lo schema

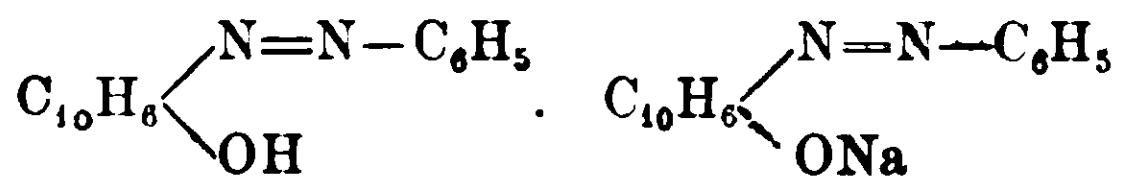
$$\left(C_{10}H_6\left\langle{N=N-C_6H_5 \atop OR}\right.\right).2HCl \rightarrow C_{10}H_6\left\langle{N=N.C_6H_5 \atop OH}\right. + RCl + HCl$$

I nitrati scaldati cautamente a temperatura prossima al loro punto di fusione danno luogo alla diazoscissione, trattati cogli alcooli forniscono l'o-ossiazocomposto (fenilazo$\beta$naftol) da cui derivano secondo gli schemi.

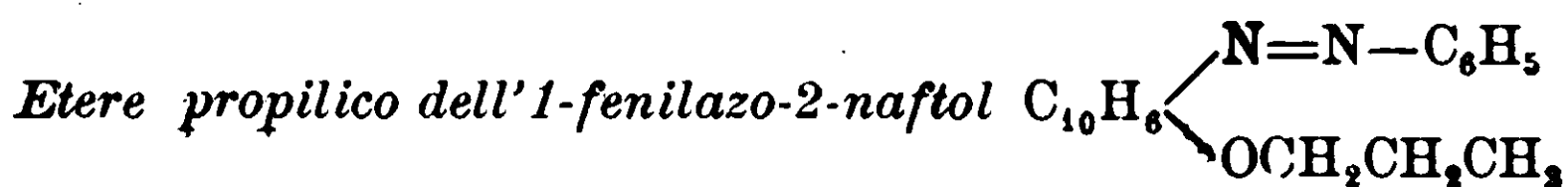
$$C_{10}H_6\left\langle{N=N-C_6H_5 \atop OR}\right..2HNO_3 \rightarrow C_{10}H_6\left\langle{NO_2 \atop OR}\right. + C_6H_5-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-NO_3 + H_2O$$

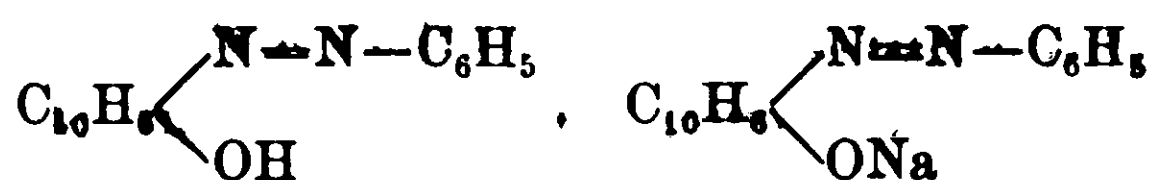
$$C_{10}H_6\left\langle{N=N-C_6H_5 \atop OR}\right..2HNO_3 \rightarrow C_{10}H_6\left\langle{N=N-C_6H_5 \atop OH}\right. + R-NO_3 + HNO_3$$

Gli eteri dell'1-nitro-2naftol, ottenuti colla diazoscissione dei nitrati descritti in questa Nota VI. non ancora preparati, ridotti con zinco e acido cloridico forniscono facilmente gli eteri dell'1-amino-2naftol, secondo lo schema

$$C_{10}H_6\left\langle{(1)NO_2 \atop (2)OR}\right. + 6H \rightarrow C_{10}H_6\left\langle{(1)NH_2 \atop (2)OR}\right. + 2H_2O$$

identici con quelli ottenuti nella riduzione con idrogeno nascente degli eteri corrispondenti del fenilazo$\beta$naftol.

Nell'eterificazione dell'1-fenilazo 2-naftol coi ioduri alchilici in presenza della quantità teorica di etilato sodico si ottenne quale prodotto secondario una sostanza insolubile in etere, cristallizzata in lunghi aghi prismatici rosso-bruni, quasi neri, dotati di riflesso metallico, fusibile a 219-220°, che pare debba, dai risultati dell'analisi, venire considerata come un composto bimolecolare di 1-fenilazo-2-naftol e del suo sale sodico o come una soluzione solida di sale sodico nell'1-fenilazo-2-naftol. La formola di questa sostanza, quale risulta dalla sua composizione centesimale, potrebbe essere in modo affatto preliminare la seguente

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\OH\end{cases} \cdot C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\ONa\end{cases}$$

Tale sostanza potrebbe avere qualche relazione con quella che Betti e Leoncini [1] ottennero per ebollizione prolungata con potassa caustica al 50 % dell'1-fenilazo-2-naftol. Farmer e Hantzsch [2] descrissero sali dell'1-fenilazo-2 naftol ottenuti con etilato sodico e potassico, dotati di riflesso metallico verde, che venivano tosto, a differenza del composto da me ottenuto, idrolizzati dall'acqua.

*Etere propilico dell'1-fenilazo-2-naftol* $C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\OCH_2CH_2CH_3\end{cases}$

Riscaldando quantità equimolecolari di 1-fenilazo-2-naftol, di ioduro di propile e di etilato sodico sciolti in alcool assoluto per sei ore a ricadere, si ottiene per raffreddamento della soluzione una miscela di cristalli di 1-fenilazo-2-naftol inalterato e di un composto costituito da lunghi aghi piatti di color rosso-bruno. qnasi nero a splendore metallico, fusibili a 219-220° con decomposizione accompagnata da vivo sviluppo gassoso. Tale composto viene dissociato dall'alcool a caldo e dalla soluzione cristallizza dell'1-fenilazzo-2-naftol, fusibile a 133°. Viene decomposto molto lentamente dall'acqua, alla quale impartisce reazione alcalina. 1 numeri ricavati dall'analisi di questo corpo corrispondono abbastanza alla formola

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\OH\end{cases} \cdot C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\ONa\end{cases}$$

I. gr. 0,2944 di sostanza fornirono gr. 0,7922 di anidride carbonica e gr. 0,1242 di acqua.

II. gr. 0,2226 di sostanza diedero cc. 20.3 di azoto (Ho=724,064 t=10°), ossia gr. 0,023253.

III. gr. 0,1872 di sostanza diedero cc. 17,5 di azoto (Ho=726,064 t=10°), ossia gr. 0,020201.

IV. gr. 0,4780 di sostanza diedero gr. 0,0511 di carbonato sodico corrispondenti a gr. 0,022175 di sodio.

(1) G. *30*, 166 (1900).
(2) B. *32*, 3100 (1899).

Cioè su cento parti:

| | Trovato | | | | Calc. per $C_{16}H_{12}N_2O.C_{16}H_{11}NaN_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II | III. | IV. | |
| Carbonio | 73,42 | — | — | — | 74,13 |
| Idrogeno | 4,68 | — | — | — | 4,44 |
| Azoto | — | 10,44 | 10,79 | — | 10,81 |
| Sodio | — | — | — | 4,63 | 4,44 |

Per l'1-fenilazo-2 naftol $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_5}_{OH}$ e per il suo sale sodico $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_5}_{ONa}$ si calcolano rispettivamente i numeri seguenti:

| $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_5}_{OH}$ | | $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-C_6H_5}_{ONa}$ | |
|---|---|---|---|
| C | 77,41 | C | 71,11 |
| H | 4,83 | H | 4,07 |
| N | 11,29 | N | 10,37 |
| | | Na | 8,51 |

La sostanza, fusibile a 219-220°, lasciata a sè all'aria si scompone prendendo un colore rosso chiaro e contiene allora carbonato sodico insolubile in alcool assoluto e 1-fenilazo-2-naftol, fusibile a 133°. Si conserva inalterata in essicatore su acido solforico.

La soluzione, separata dalla parte solida cristallina, viene trattata con acqua e dibattuta con etere per ottenere l'etere propilico in soluzione eterea e sottoporlo in queste condizioni all'azione della soluzione eterea di acido cloridrico. La soluzione eterea che contiene ancora del fenilazo$\beta$naftol inalterato accanto all'etere propilico, viene perciò dopo previo accurato essiccamento su cloruro di calcio fuso trattata con eccesso di soluzione eterea di acido cloridrico. Si ottiene un precipitato cristallino costituito dal cloridrato dell'etere propilico che viene raccolto e lavato con etere anidro contenente un po' di acido cloridrico, e quindi decomposto con soluzione diluita di idrato sodico in presenza di etere etilico: la soluzione eterea ben lavata e seccata dopo eliminazione del solvente fornisce l'etere propilico del-

(¹) B. *32*.3100 (1899).

l'1-fenilazo-2-naftol $C_{10}H_6\langle {(1)N=N-C_6H_5 \atop (2)O-CH_2.CH_2.CH_3}$ che cristallizzato dall'alcool forma dense fogliette di color rosso-granato cupo, fusibili a 40-41°.

gr. 0.1682 di sostanza diedero cc. 13,8 di azoto ($H_0$=725,830 t=10°), ossia gr. 0,015846.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: Azoto 9.65; trovato azoto 9,42.

E' molto solubile in tutti i solventi organici, anche nell'etere di petrolio e nella ligroina.

L'etere propilico scaldato in soluzione alcoolica con acido cloridrico si saponifica facilmente dando 1-fenilazo-2-naftol fusibile a 133°. Ridotto con polvere di zinco in soluzione acetica fornisce accanto ad anilina l'etere propilico dell'1-amino-2naftol $C_{10}H_6\langle {NH_2 \atop OC_3H_7}$, sostanza che cristallizza dall'acqua in fini aghi bianchi fusibili a 45° e che è identico col prodotto ottenuto con zinco e acido cloridrico dall'etere propilico dell'1-nitro-2-naftol $C_{10}H_6\langle {NO_2 \atop OC_3H_7}$.

*Cloridrato dell'etere propilico* $C_{19}H_{18}N_2O.{}_2HCl$. Si separa cristallizzato in forma di sottili pagliette di color rosso-cupo a riflesso dorato, quando si tratta la soluzione dell'etere propilico in etere anidro con soluzione eterea di acido cloridrico. Riscaldato rapidamente si fonde tra 100° e 105° decomponendosi in 1-fenilazo 2naftol, fusibile a 133°, in acido cloridrico e probabilmente in cloruro di propile normale, per analogia coi cloridrati degli altri eteri studiati precedentemente. Se si scalda lentamente si rammollisce gradatamente a cominciare da 70°, sviluppando acido cloridrico e forse pure cloruro di propile, poichè si trasforma quasi completamente in fenilazo$\beta$naftol. Contiene due molecole di acido cloridrico.

gr. 0,5996 di sostanza impiegarono per la loro neutralizzazione cc. 33,0 di idrato sodico $N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0,120318 di acido cloridrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O.{}_2HCl$, acido cloridrico, 20,11; Trovato, Acido cloridrico, 20,06.

Abbastanza stabile all'aria secca, si decompone all'aria umida e coll'acqua in etere propilico e acido cloridico.

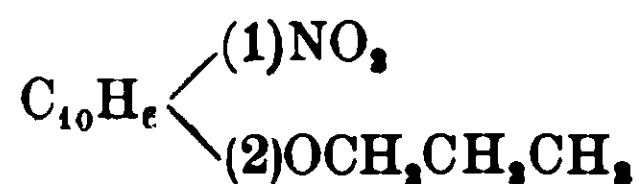
*Nitrato* $C_{19}H_{18}N_2O._2HNO_3$. E' costituito da sottili pagliette dorate che si ottengono facilmente aggiungendo soluzione eterea di acido nitrico alla soluzione dell'etere propilico in etere secco. Fonde a 72-73° decomponendosi con vivo sviluppo gassoso.

gr. 0,1273 di sostanza diedero cc. 15 di azoto (Ho=725,830, t=10°) ossia gr. 0.017224. Cioè su cento parti:

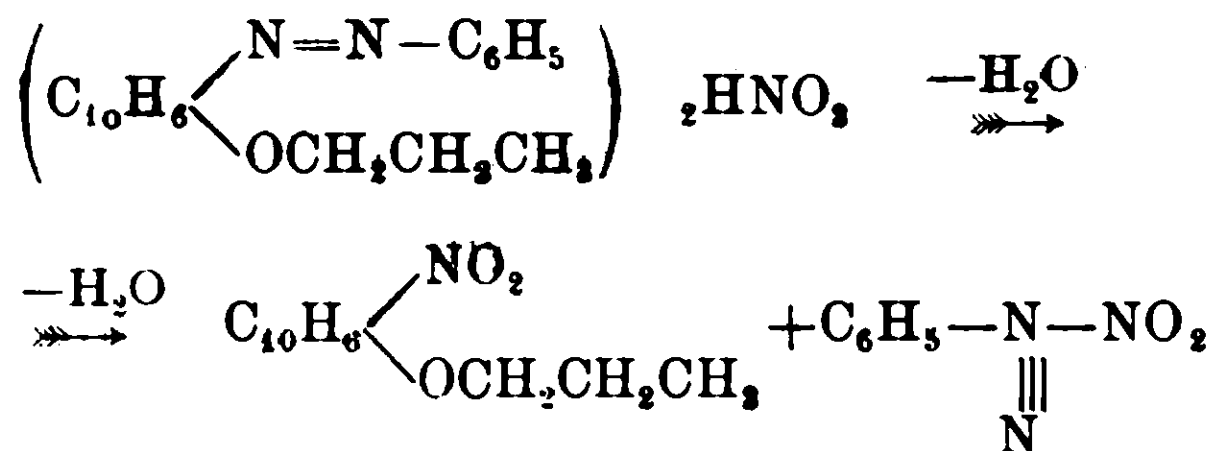
Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O._2HNO_3$; azoto 13.46: trovato, azoto, 13,52

Il nitrato dell'etere propilico è stabile all'aria e anche nel vuoto sull'acido solforico si conserva benissimo: non perde dunque acido nitrico (non si dissocia) che quando sia in contatto con acqua o con alcool o con aria satura di vapore d'acqua. Si può cristallizzare dal cloroformio anidro.

Scaldandolo, finamente polverizzato, sino a fusione incipiente con precauzione, raffreddando rapidamente e quindi riscaldando dinuovo sino a che l'intera massa sia completamente fusa, esso si scinde in nitrato di fenildiazonio (trasformamato in fenilazoβnaftolo, fusibile a 133°) e in etere propilieo dell'1-nitro-2-naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)NO_2\\(2)OCH_2CH_2CH_3\end{cases}$$

non ancora descritto, secondo lo schema seguente:

$$\left(C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\OCH_2CH_2CH_3\end{cases}\right)_2HNO_3 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\xrightarrow{-H_2O} C_{10}H_6\begin{cases}NO_2\\OCH_2CH_2CH_3\end{cases} + C_6H_5-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-NO_2$$

L'etere propilico dell'1-nitro-2-naftol cristalllizza dall'alcool in fini aghi di color giallo solfo, fusibili a 86°.

gr. 0,2618 di sostanza diedero cc. 14,2 di azoto (Ho=722,830 t=10°) ossia gr. 0,016238. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{13}NO_3$, azoto 6,06: Trovato, azoto, 6,20.

E' molto solubile nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo, meno nella ligroina e nell'alcool, quando è perfettamente puro. Riducendo in soluzione alcoolica il nitroderivato dell'etere propilico del β-naftol

con zinco e acido cloridrico e dopo aver alcalinizzato distillando in corrente di vapore passa subito allo stato puro l'etere propilico dell'1-amino-2-naftol $C_{10}H_6\begin{cases}(1)NH_2\\(2)OCH_2.CH_2.CH_3\end{cases}$ che cristallizza dall'acqua in finissimi aghi bianchi, fusibili a 45°, che si colorano in roseo alla luce.

gr. 0,1632 di sostanza diedero cc. 10 di azoto (Ho=722,830 t=10°) ossia gr. 0,011435. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{15}NO$; azoto, 6,96: Trovato, azoto 7,00.

Solubilissimo in tutti i solventi organici comunemente impiegati in laboratorio, si scioglie anche nelle soluzioni acquose degli acidi forti.

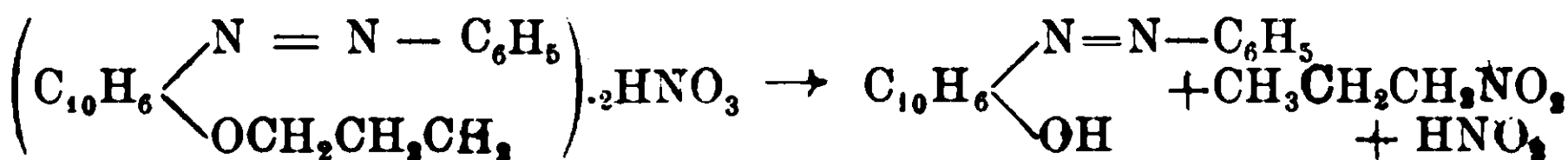
L'amlnoderivato, diazotato, fornì per copulazione con β-naftol, l'ossiazocomposto $C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_{10}H_6-OH\\OC_3H_7\end{cases}$, che cristallizzato dal cloroformio, per aggiunta di alcool, risulta costituito da fogliette lucenti di color bronzo-dorato, fusibili a 157-158°.

gr. 0,2500 di sostanza diedero cc. 17 di azoto (Ho=722,830t=10°), ossia gr. 0,019439. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{23}H_{20}N_2O_2$: azoto, 7,86: Trovato azoto 7,77.

Tale ossiazocomposto pochissimo solubile in alcool, si scioglie bene nel cloroformio e nell'etere: da tali soluzioni la soluzione eterea di acido cloridrico precipita un cloridrato, di color verde metallico cupo. É solubile in acido solforico concentrato con intensa colorazione azzurra.

Il nitrato dell'etere propilico dell'1-fenilazo-2-naftol. sciolto in alcool metilico assoluto, si trasforma dopo breve tempo in 1-fenilazo-2 naftol, formandosi contemporaneamente nitrato di propile e acido nitrico per analogia coi casi precedentemente studiati secondo lo schema

$$\left(C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\OCH_2CH_2CH_3\end{cases}\right).2HNO_3 \rightarrow C_{10}H_6\begin{cases}N=N-C_6H_5\\OH\end{cases} + CH_3CH_2CH_2NO_3 + HNO_3$$

*Solfato* $C_{19}H_{18}N_2O.H_2SO_4$. — É costituito da pagliette sottili di colore verde dorato, ottenute aggiungendo una sospensione di acido solforico concentrato in etere anidro ad una soluzione eterea dell'etere propilico.

Gr. 0,2794 di sostanza diedero gr. 0,1682 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0.070654 di acido solforico. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O.H_2SO_4$: Acido solforico 25,25;

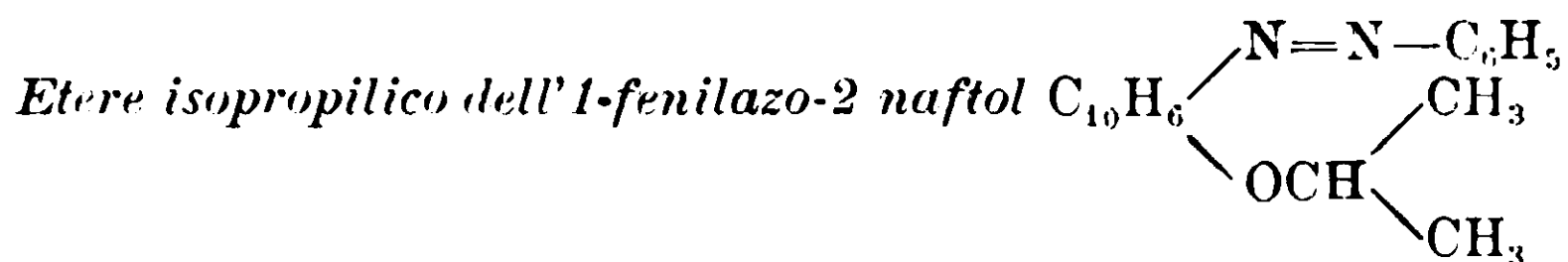
Trovato: Acido solforico 25,28.

*Cloroplatinato* $(C_{19}H_{18}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. — Se si aggiunge una soluzione concentrata di acido cloroplatinico in alcool assoluto ad una soluzione eterea del composto si separa il cloroplatinato sotto forma di una polvere cristallina di color rosso scarlatto, fusibile a 172°.

Gr. 0,8801 di sostanza diedero gr. 0,1693 di platino. Cioè su cento parti:

Calcolato per $(C_{19}H_{18}N_2O.HCl)_2PtCl_4$: Platino 19,71;

Trovato: Platino 19,23.

*Etere isopropilico dell'1-fenilazo-2 naftol* $C_{10}H_6 \begin{cases} N=N-C_6H_5 \\ OCH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$

Trattando deil'1-fenilazo-2-naftol nelle stesse condizioni descritte a proposito dell'etere propilico con ioduro di isopropile si ottiene, assieme a piccole quantità del composto fusibile a 219°-220° e identico con quello ottenuto nella preparazione dell'etere propilico, l'etere isopropilico dell'1-fenilazo-2 naftol, che, isolato collo stesso procedimento dell'etere propilico, forma, cristallizzato dall'alcool, larghe fogliette lucenti, di color rosso-vivo, fusibili a 70°.

Gr. 0,2405 di sostanza diedero cc. 20,3 di azoto ($H_o = 724,064$ $t = 10°$), ossia gr. 0,023253. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: Azoto 9,65; trovato: 9,66.

È molto meno solubile nei solventi ordinarii dell'isomero etere propilico. Viene facilmente saponificato dagli acidi diluiti all'ebollizione. Ridotto in soluzione acetica con polvere di zinco, si scinde in anilina e in etere isopropilico dell'1-amino-2-naftol, che cristallizza dall'acqua in dense fogliette incolore, fusibili a 50°.

*Cloridrato* $C_{19}H_{18}N_2O.{}_2HCl$. Si separa dalla soluzione eterea dell'ossiazocomposto eterificato per aggiunta di soluzione eterea di acido cloridrico in eccesso in forma di fini aghetti di color rosso-bruno a riflesso dorato, che non posseggono un punto di fusione ben determinato.

Gr. 0,2596 di sostanza impiegarono per la loro neutralizzazione cc. 14,5 di idrato sodico $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0.052867 di acido cloridrico. Cioè su cento parti:

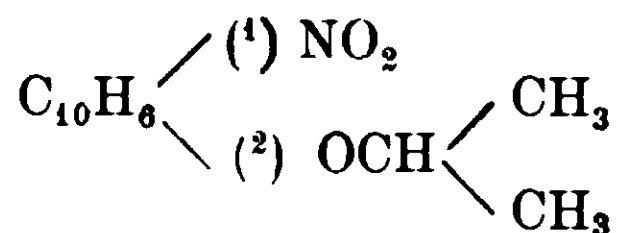
Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O._2HCl$: Acido cloridrico 20,11;

Trovato: Acido cloridrico 20,36.

Scaldato verso 100° perde acido cloridrico e probabilmente si forma cloruro di isopropile, poichè il residuo si trova costituito da 1-fenilazo-2-naftol, fusibile dopo cristallizzazione dall'alcool a 133°. Viene con estrema facilità e istantaneamente decomposto dall'acqua, fuma all'aria umida e si decompone facilmente.

*Nitrato* $C_{19}H_{18}N_2O._2HNO_3$. — Cristallizza dall'etere aggiungendo soluzione eterea di acido nitrico alla soluzione dell'etere isopropilico in forma di aghi di color rosso-bruno, con riflesso dorato, fusibili con decomposizione a 60°.

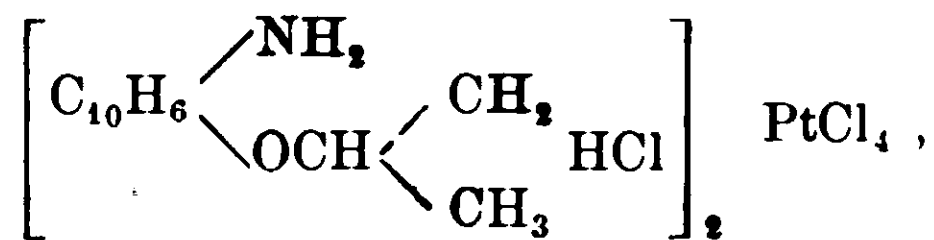
Se si scalda cautamente questo nitrato in modo da fonderlo senza che avvenga decomposizione violenta, esso si scinde in nitrato di fenildiazonio e in efere isopropilico dell'1-nitro-2 naftol,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (^1)\ NO_2 \\ (^2)\ OCH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

che cristallizzato dall'alcool forma sottili pagliette di color giallo-chiaro, fusibili a 63°.

Ridotto in soluzione alcoolica con zinco e acido cloridrico, dà l'etere isopropilico dell'1-amino-2 naftol, che è costituito cristallizzato dall'acqua, da dense fogliette incolore fusibili a 50°.

É meno solubile in acqua dell'isomero etere propilico, ma è pure molto sensibile alla luce: si colora rapidamente in roseo esposto alla luce diretta.

Il cloroplatinato dell'etere isopropilico dell'1-amino-2 naftol.

$$\left[ C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ OCH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases} HCl \right]_2 PtCl_4,$$

venne ottenuto aggiungendo ad una soluzione eterea della base acido cloroplatinico sciolto in alcool assoluto, ed è una polvere cristallina, giallognola, che all'aria si colora in verde quando non è secca, e che

scaldata oltre i 300° si decompone gradatamente man mano che sale la temperatura senza fondere.

Gr. 0,3780 di sostanza fornirono gr. 0,0910 di platino. Cioè su cento parti:

Calcolato per $(C_{13}H_{15}NO.HCl)_2\,PtCl_4)$: Platino 24,03;

Trovato: Platino 24,07.

Il nitrato dell'etere isopropilico dell'1-fenilazo-2 naftoi sciolto in alcool metilico anidro, dopo poco tempo, si ritrova trasformato in 1-fenilazo-2 naftoi, che cristallizza dal liquido e fonde a 133°.

*Solfato* $C_{19}H_{18}N_2O.\,H_2SO_4$. — Si ottiene trattando una soluzione dell'etere isopropilico in etere anidro con qualche goccia di acido solforico concentrato sospesa in etere anidro ed è costituito da fini pagliette di color dorato.

*Cloroplatinato* $(C_{19}H_{18}N_2O.\,HCl)_2\,PtCl_4$. — É una polvere microcristallina di color rosso-mattone, che si ottiene aggiungendo all'etere isopropilico sciolto in etere anidro soluzione di acido cloroplatinico in alcool assoluto. Fonde a 147° decomponendosi.

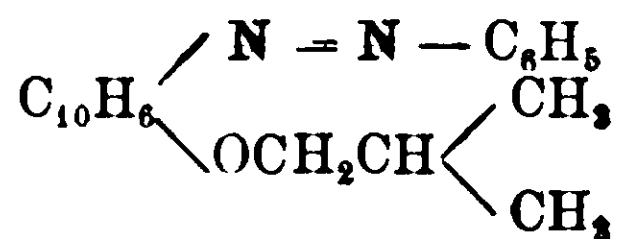
Gr. 1,4130 di sostanza fornirono gr. 0,2801 di platino. Cioè su cento parti:

Calcolato per $(C_{19}H_{18}N_2O.HCl)_2\,PtCl_4$: Platino 19,71

Trovato: Platino 19,82.

É stabilissimo e praticamente insolubile in etere anidro e nella miscela a volumi eguali di alcool ed etere assoluti.

*Etere isobutilico dell'1-fenilazo-2 naftol*

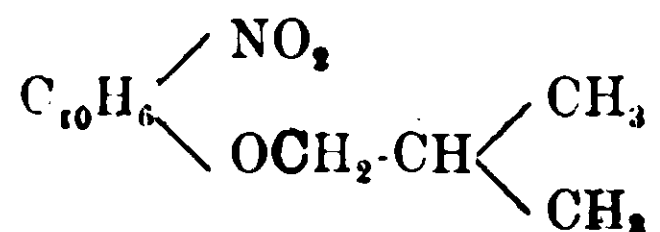
$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N - C_6H_5 \\ OCH_2CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

Si ottiene per azione del ioduro di isobutile sull'1-fenilazo 2 naftoi sciolto in alcool assoluto in presenza della quantità teorica di etilato sodico: venne separato seguendo il metodo descritto a proposito degli eteri preparati precedentemente. Anche in questo caso si ottenne il composto fusibile a 219-220° con decomposizione a cui venne già accennato nei casi precedenti.

L'etere isobutilico si separa dall'alcool, per evaporazione del solvente, in forma di tavolette quadrangolari di color rosso-vivo, fusibili a 17-18°.

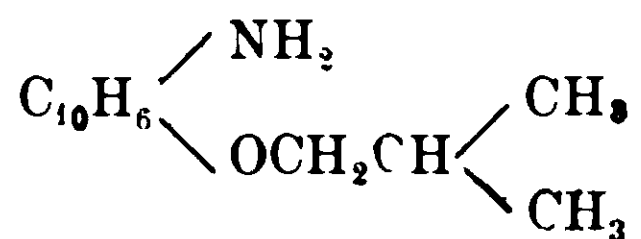
È molto solubile in tutti i solventi organici. Cogli acidi diluiti a caldo si saponifica facilmente dando 1-fenilazo-2 naftol fusibile a 133°.

*Cloridrato* $C_{20}H_{20}N_2O.\ {}_2HCl$. — Cristallizza dall'etere aggiungendo soluzione eterea di acido cloridrico a una soluzione dell'etere isobutilico in etere anidro (ma si separa dapprima oleoso) in aghi rossi che seccati prendono un riflesso metallico dorato. Viene idrolizzato facilmente dall'acqua e decomposto dall'aria umida. Scaldato perde acido cloridrico e probabilmente cloruro di isobutile, poichè il residuo è costituito da 1-fenilazo-2 naftol. fusibile dopo cristallizzazione dell'alcool a 133°.

*Nitrato* $C_{20}H_{20}N_2O.\ 2HNO_3$. — É cristallizzato in fini aghi rossi a riflesso metallico dorato, fusibili con decomposizione e vivo sviluppo gassoso verso 65°.. Scaldato cautamente sino a fusione completa si scinde in nitrato di fenildiazonio e in etere isobutilico dell'1-nitro-2 naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NO_2 \\ OCH_2\text{-}CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

che forma, cristallizzato dall'alcol, finissimi aghi riuniti in aggregati di color giallo-paglierino, che si fondono a 71-72°.

Tale nitroderivato ridotto in soluzione alcoolica con zinco e acido cloridrico si trasforma in aminoderivato, cioè nell'etere isobutilico dell'1-amino-2 naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ OCH_2CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

che forma cristallizzato dall'acqua sottili pagliette bianche, molto, sensibili alla luce e che si fondono a 61-62°.

*Solfato* $C_{20}H_{20}N_2O.\ H_2SO_4$. — É costituito da pagliette di color verde metallico insolubili nell'etere.

*Cloroplatinato* $(C_{20}H_{20}N_2O.\ HCl)_2PtCl_4$. — É una polvere cristallina di color rosso-cupo, che si separa dalla soluzione dell'etere isobutico in etere anidro aggiungendo un eccesso di soluzione di acido cloroplatinico in alcool assoluto. Fonde a 150-151°, contraendosi di volume qualche grado prima.

Torino. Istituto Chimico della R. Università, Aprile 1916.

# Prove di scissione di alcooli racemici mediante anidride canforica

Nota di L. MASCARELLI e DARIA DELIPERI

(Giunta il 28 Marzo 1916).

La scissione, per via puramente chimica, delle sostanze racemiche nei loro antipodi ottici, riesce abbastanza facilmente in tutti i casi in cui le sostanze hanno una funzione chimica ben spiccata, come quella acida e quella basica; meno agevole riesce per le sostanze a funzione aldeidica e chetonica; meno ancora per quelle a funzione alcoolica; difficile assai, e quasi impossibile, per gli idrocarburi e pei loro derivati alogenati.

Il principio generale di natura chimica, che si applica con tutta facilità per gli acidi e le basi racemiche, è ancor sempre quello della salificazione con sostanze attive che ha permesso al Pasteur per primo di scindere l'acido tartarico racemico ed al Ladenburg di separare la coniina destra dalla sinistra, compiendo così per la prima volta la sintesi completa del primo alcaloide vegetale otticamente attivo.

Per gli alcooli sono stati già proposti vari metodi, alcuni dei quali di applicazione generale. Tra questi il più semplice, almeno per quanto riguarda il principio su cui si fonda, è quello di Pickard ed allievi ([1]). L'esecuzione di analogo principio venne già tentata da Krüger ([2]) e da Meth ([3]); però l'applicazione pratica e semplice venne data ed estesa dal Pickard. Il metodo consiste nel preparare anzitutto il monoetere di un acido polibasico, ciò che si ottiene scaldando l'alcool con l'anidride dell'acido; poi nel salificare questo etere acido con una base attiva, e così è resa possibile la separazione col metodo di Pasteur; finalmente nell'idrolizzare con potassa alcoolica l'etere acido attivo, ottenuto per tal modo allo stato puro.

Gli autori adoperano con successo l'anidride succinica, ma più specialmente la ftalica: nella applicazione ripetuta del metodo a vari alcooli racemici, si poterono meglio stabilire le condizioni più favo-

([1]) Journ. chem. Soc. London. *91*, 1974 (1907) e numerose note posteriori.

([2]) Ber. d. c em. Ges. *26*, 1203 (1893).

([3]) Ber. d. chem. Ges. *40*, 695 (1907)

revoli in cui si deve operare [1]. Ciò nullameno, il metodo, che ha già dato buoni risultati, offre difficoltà dipendenti dal fatto che i sali alcaloidici del monoetere ftalico (ed ancor più quelli del succinico) [2] cristallizzano stentatamente, più spesso si depositano oleosi e ritardano a lungo a solidificare.

Vari autori propendono a credere che ciò dipenda dal fatto che i sali alcaloidici dell'etere destro e dell'etere sinistro possano dare fra loro soluzioni solide. Anche Beckmann [3], fra gli altri, ha sperimentato l'anidride succinica per scindere l'isoborneolo, però l'eterificazione avviene difficilmente e con formazione di prodotti secondari.

Noi abbiamo provato ad applicare tale metodo per la scissione del decaidro-β-naftolo, che, come abbiamo dimostrato [4], deve esistere in forme otticamente attive; ma, purtroppo, finora non siamo riusciti a farne cristallizzare il saie di brucina, il quale dall' acetone si deposita come una pellicola oleosa, dall'etere di petrolio come gocciole oleose gialle, che col tempo solidificano, ma che non danno affidamento di sufficiente purezza.

Abbiamo perciò voluto provare a sostituire alla anidride ftalica un'altra anidride, la quale, da quanto poteva prevedersi teoricamente, avrebbe anche semplificato il processo od almeno poteva renderlo più breve, permettendo cioè di tralasciare la salificazione con basi attive.

L'anidride canforica infatti, contenendo nella sua molecola due atomi di carbonio asimmetrici, fra loro diversi e di configurazione opposta, doveva già rendere possibile la separazione, secoudo il processo Pasteur, del suo monoetere. Aschan [5] ha dimostrato che, conformemente alla teoria possono esistere sei acidi canforici $C_{10}H_{16}O_4$ appartenenti a due serie: la serie dell'acido canforico è del tipo malenoide, e di questa esistono l'acido canforico destro, quello sinistro, ed il racemico; la serie dell acido isocanforico è del tipo fumaroide, e di questa si conoscono pure l'acido isocanforico destro, il sinistro,

(1) Vedi auche Paolini, Rend. R. Acc. Lincei, I. 769 (1911) II, 173 (1914).

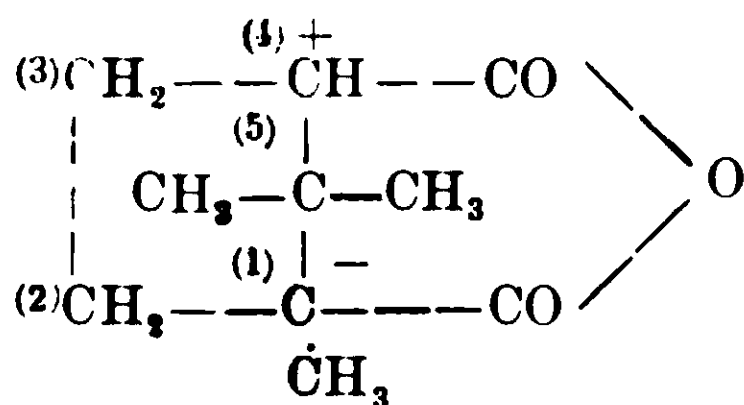
(2) Journ. chem. Soc. London, *99*, I, 59 (1911).

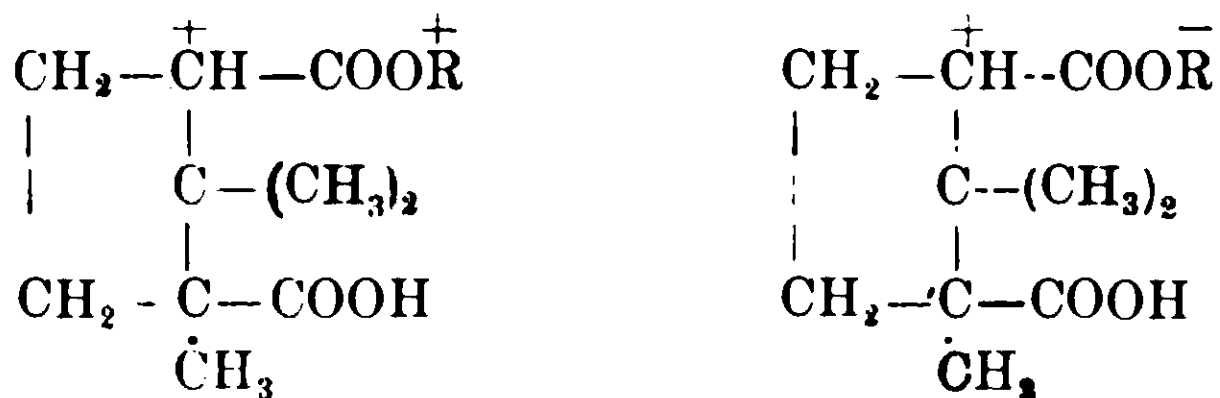
(3) Ber. d, d. Ch. Ges. *42*, 489, (1909).

(4) L. Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *20*, II, 223 (1911); Gazz. ch. il. *42*, II, 12 (1912).

(5) Ber. d. d. chem. Ges. *27*, 2001 (1894); Liebigs Ann. *316*, 196 (1901).

ed il racemico. Siccome l'anidride canforica ordinaria genera, per idratazione, acido canforico del tipo malenoide, così la sua costituzione deve essere la seguente:

```
          (4) +
(3)CH2— —CH— —CO \
   |      (5) |          \
   |  CH3—C—CH3           O
   |      (1) | −        /
(2)CH2— —C——— —CO /
          CH3
```

nella quale facilmente si nota che, se l'atomo di carbonio 4 ha configurazione destra, quello 1 deve averla sinistra; e viceversa. E' evidente che, se si compie l'eterificazione parziale di questa anidride con un alcool racemico, si formeranno contemporaneamente i due monoeteri che corrispondono agli α-eteri di Anschütz (1) od agli orto-eteri di Brühi (2). Da questi schemi risulta subito che i due eteri più non sono enantiomorfi, e perciò ne è possibile lo sdoppiamento per cristallizzazione

```
        +       +                 +       −
CH2—CH—COOR              CH2—CH--COOR
 |      |                  |      |
 |      C—(CH3)2           |      C--(CH3)2
 |      |                  |      |
CH2 - C—COOH             CH2—C—COOH
       CH3                      CH3
```

E' interessante di far notare, al riguardo, come il contegno della anidride canforica nell'eterificazione — che ha dato luogo a numerosi studi di Friedel, Brühl. Anchütz, Wegscheider, V. Meyer ed altri, ed anche a polemiche sulla costituzione dell'acido canforico — parrebbe *a priori* favorire questo processo di eterificazione: poichè oramai si sa che gli eteri α (cioè del carbossile legato al carbonio 4) sono quelli che hanno la massima tendenza a formarsi, mentre gli eteri ν (del carbossile legato al carbonio 1) non si formano affatto per riscaldamento dell'alcool con l'anidride canforica. (3) E così pure esso parrebbe favorevole alla ulteriore esecuzione del processo, perchè dei due monoeteri, quello che con tutta facilità si saponifica per azione degli alcali è precisamente l'α, mentre il ν richiede una ebol-

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., *30*. 2652 (1897).

(2) Ber. d. d. Ch. Ges., *25* 1796 (1892).

(3) Brühl, Ber. d. d. Chem. Ges. *26*. 284, 337, 1097 (1883) Anschütz, Ber. d. d. ch. Ges. *30*, 2652 (1897); ed altri.

lizione assai prolungata, ciò che favorisce in tali casi la racemizzazione del prodotto che si vuole isolare ([1]). Tale contegno degli eteri dell'acido canforico nella saponificazione era già stato notato per primo da Friedel ([2]), poi da Brühl ([3]) Wegscheider ([4]) e conferma la regola di V. Meyer circa la saponificazione di eteri di acidi polibasici ([5]), che, cioè, *gli eteri che facilmente si formano, facilmente si saponificano; e viceversa.*

L'impiego dell'anidride canforica poteva ancora offrire il vantaggio che la velocità di reazione nell'eterificazione di un acido attivo con un alcool racemico doveva essere, per i due componenti di tale racemo, alquanto diversa, conformemente alla dimostrazione fatta da Markwald e Me. Kenzie ([6]) che di questa diversa velocità di eterificazione si servirono per scindere alcuni composti racemici.

Se quanto era teoricamente prevedibile si fosse avverato in pratica, il processo sperimentale si sarebbe semplificato assai, bastando (per riconoscere qualitativamente l'avvenuto sdoppiamento) soaldare l'anidride canforica coll'alcool racemico, versare in acqua e distillare in corrente di vapor acqueo. L'eccesso di alcool non eterificato, che per tal modo distilla, doveva mostrare potere rotatorio più o meno accentuato a seconda che più o meno è grande la differenza della velocità di eterificazione delle due forme attive con lo stesso complesso acido attivo. Per isolare poi i due antipodi era sufficiente sottoporre a cristallizzazione frazionata (naturalmente ammesso che sia solido) il prodotto che non distilla in vapor d'acqua, cosi separare le due forme e poi da ognuna di queste rimettere in libertà gli alcool attivi con un semplice processo idrolitico.

Sfortunatamente, parecchie difficoltà sperimentali e alcune reazioni secondarie pertubatrici si accumulano per togliere ogni valore pratico al metodo. Questo è il risultato di numerose prove tentate, le quali, se tolgono valore all'applicazione sperimentale, confermano il principio teorico, perchè ci hanno dato non dubbi segni dell'avvenuta scissione parziale.

([1]) Journ. Ch. Soc. London, *107*, 702, 888 (1915).
([2]) Compt. rend. *113*, 825 (1891).
([3]) Ber. d. d. ch. Ges. *25*, 1796 (1892); *26*, 284 (1893).
([4]) Ber. d. d. Ch. Ges. *28*, 1469 (1895).
([5]) Ber. d. d. ch. Ges. *28*, 1263 (1895).
([6]) Ber. d. d. ch. Ges. *32*, 2130 (1899).

Saggi preliminari, compiuti con poco deca-idro-β-naftolo sintetico e anidride canforica, ci fecero sorgere il sospetto che la eterificazione avvenisse in modo anormale, con produzione di prodotti secondari, che ci riserviamo di studiare più tardi.

Questo ci indusse ad applicare il metodo ad alcooli racemici più facili ad aversi in buona quantità e ehe già fossero stati scissi nelle loro forme antipode, per modo che più facile oi riuscisse il controllo del metodo stesso.

Prima ehe Grignard avesse insegnato la via generale di preparazione dei vari alchil-carbinoli, era assai difficile ottenere in grande quantità il materiale per la ricerca: poichè se già erano noti in buon numero alcooli contenenti atomi di carbonio asimmetrici, perchè preparati per via sintetica, tuttavia essi erano sempre di lunga e difficile preparazione. Così infatti avveniva per l'alcool butilico secondario e vari suoi omologhi, ecc. Ora invece tutti i carbinoli sostituiti si hanno con facilità e non solo furono preparati in buona parte dal Grignard e da altri mediante l'estensione del metodo coi derivati organo-magnesiaci, ma ancora buona parte di essi vennero già sdoppiati, specie da Pickard e allievi, negli interessanti lavori sulla dipendenza del potere rotatorio dalla costituzione chimica [1].

Noi abbiamo scelto l'etil-fenil-carbinolo ed il metil-fenil-carbinolo. Le esperienze vennero compiute in collaborazione con la laureanda sig.na Daria Delipcri. Esse ci hanno dimostrato che:

Il solito processo di eterificazione con acido cloridrico gassoso, applicato allo scopo di conoscere le proprietà degli eteri, si mostrò inadatto, perchè praticamente tutto il carbinolo si trasforma in cloroderivato $C_6H_5.CH.Cl.CH_2CH_3$ per la sostituzione del cloro all'ossidrile [2].

Il metodo di eterificazione con acido solforico dà rendimento scarsissimo, perchè questo acido agisce anzitutto da disidratante sul carbinolo, producendo propenil-benzolo $C_6H_5CH:CH.CH_3$; e poi da polimerizzante, trasformando questo in polimeri bollenti alto.

Anche l'eterificazione tra canforato d'argento e cloro-propil-benzolo ci diede scarso rendimento.

[1] Journ. chem. Soc. London, *99*, I. 45, 56, 298 (1911) ecc.

[2] Errera, Gazz. ch. it. *16*, 322 (1886).

Con tali prove però potemmo conoscere le proprietà di questi canforati acidi, che sono o'ii densi, non capaci di distillare senza decomporsi, e, perciò, di purificazione assai difficile.

La fusione ed il riscaldamento diretto dell' anidride canforica con l'etil-fenil-carbinolo ci diedero anche prodotti secondari assieme con poco monoetere; però l'esame ottico dell'etil-fenil-carbinolo, che non ha reagito, ci mostrò che questo è lievemente destrogiro, ciò che attesta che, sebbene in piccolissima misura, la scissione si compie per la diversa velocità di eterificazione dell'acido canforico con le due forme antipode dell'alcool.

Vogliamo notare che le ricerche nostre erano già a tal punto quando ci accadde di trovare una Nota preliminare di R. Pickard, Lewcock e Yates [1], di cui non è fatto cenno nel Centralblatt, nella quale gli autori, dopo essersi occupati della scissione di alcooli racemici della serie idroaromatica e terpenica, aggiungono:

« The application of these methods (cioè preparazione di ftalati e succinati acidi dell'alcool) to the isolation in a pure state of the tertiary alcohols has been hindered by the difficulty of prepàring their acid esters. The interaction at (say) 110⁰ or above of equivalent amounts of such alcohols and acid anhydrides (phthalic, succinic or camphoric) leads the dehydration of the alcohols. It has, however, now been found that the long-continued action at temperatures below 100⁰ of the anhydrides on an excess of the alcohols gives good yields of the desired acid esters. In this manner optically inactive terpineol has been converted into its esters... ».

Non ci fu possibile di rintracciare altra pubblicazione degli stessi autori, in cui fossero descritti i particolari.

Per questo fatto, e perchè non ci pare che il processo con la anidride canforica possa semplificare sperimentalmente il metodo con l'anidride ftalica, proposto da Pickard, pubblichiamo qui i tentativi finora intrapresi, osservando che con ogni verosimiglianza il processo alla anidride canforica potrà dare risultati soddisfacenti quando trattisi di alcoli racemici primari, capaci di formare canforati cristallizzabili.

[1] Proceedings of the chemical Society, London, **1913**, p. **127**.

## PARTE SPERIMENTALE.

Le prove di eterificazione dell'anidride canforica con decaidro-β-naftolo, non vennero proseguite per l'anomalia della reazione tosto riscontrata.

Più accuratamente studiammo l'eterificazione tra l'acido canforico o la sua anidride e l'etil-fenil-carbinolo. I saggi fatti con metil-fenil-carbinolo mostrarono che la reazione avviene analogamente come per l'etil-fenil-carbinolo.

L'etil-fenil carbinolo ed il metil-fenil-carbinolo furono preparati col processo di Grignard dalla aldeide benzoica.

L'etil-fenil-carbinolo è un liquido incoloro, rifrangente, bollente tra 100–105° a 16–20 mm. e tra 207-213 a 761 mm. Esso venne già scisso nei suoi antipodi [1] ed i valori trovati sono:

$$[\alpha]_D = +27,35; \qquad -26,83; \qquad -25,86.$$

Il metil-fenil-carbinolo è un liquido incoloro, rifrangente, bollente tra 195-203° a 764 mm. Di questo venne già isolata la forma destra [2] per la quale si trovò $[\alpha]_D = +42,9$.

Ci occupiamo solo dell'eterificazione dell'etil-feuil-carbinolo. Le prime prove fatte per ottenere gli eteri mediante fusione dell'anidride con l'alcool, resero necessario di preparare per altra via tali eteri, per conoscerne meglio le proprietà e poterli in tal modo riconoscere anche se si trovano mescolati ad altre sostanze secondarie contemporaneamente formantesi, dalle quali è assai difficile separarli.

*Eterificazione dell'acido canforico con etil-fenil-carbinolo in presenza di acido cloridrico.* — Il metodo ordinario di preparazione degli eteri, spesso applicato con successo per gli eteri più semplici dell'acido canforico (metilico, etilico) cioè riscaldamento dei componenti in corrente di acido cloridrico, faceva temere che l'acido cloridrico potesse trasformare una parte dell'alcol in cloro-derivato, poichè già Errera [3] e più tardi Klages e Alendorff [4] avevano riscontrato che l'acido cloridrico agisce direttamente su l'etil-fenil-carbinolo, sosti-

(1) Pickard e Kenyon, Journ. Chem. Soc., *99*, 49, 71; *105*, 1115. 1123.
(2) Idem. Idem.
(3) Gazz. Ch. It., *16*, 822 (1886).
(4) Ber. d. d. Ch. Ges., *35*. 2245 (1902).

tuendo l'ossidrile col cloro. Noi speravamo di avere per tal modo solo una diminuzione nel rendimento, invece risultò che la quantità di mono-etere che in tali condizioni si forma, è praticamente trascurabile (v. dopo). Si ottiene quasi solo cloro-propil-benzolo $C_6H_5-CHCl-C_2H_5$ e tracce di idrocarburo non saturo, propenil-benzolo $C_6H_5-CH:CH-CH_3$, il quale con ogni verosimiglianza, prende origine dalla facile disidratazione dell'etil-fenil-carbinolo.

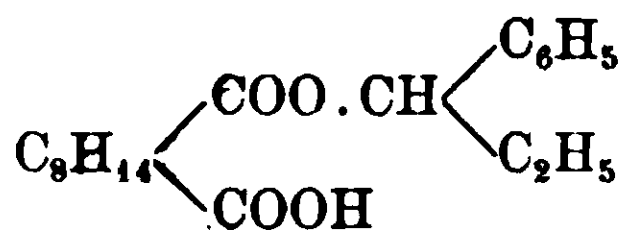
È noto invero che gli stiroli si ottengono, con maggiore o minore facilità, disidratando i carbinoli relativi mediante riscaldamento con acido ossalico anidro [1] o con anidride acetica [2], e, in alcuni casi, anche per semplice riscaldamento a bagnomaria del relativo carbinolo [3].

Il prodotto avuto dal riscaldamento, in corrente di acido cloridrico gassoso, di gr. 2 di acido canforico e gr. 6 di etil-fenil-carbinolo, è solo parzialmente solubile in alcali.

*Parte solubile in alcali.* — Venne riprecipitata con acido cloridrico ed estratta con etere di petrolio, che lascia indisciolta una certa quantità di acido canforico, che non ha reagito. Scacciato l'etere di petrolio si ha un olio denso, giallo, che si fa gommoso. Siccome per distillazione si scompone, così fu conservato nel vuoto fino a peso costante (circa gr. 0,3). La titolazione diede i seguenti risultati:

1°) Gr. 0,2930 di sostanza richiesero cmc. di KOH $^N/_{10}$ 8,4.
2°) » 0,5125 » » » » » » 16,4.

Da cui: KOH necessaria per la neutralizzazione del monoetere:

$$C_8H_{14}\begin{cases}COO.CH\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5\end{cases}\\COOH\end{cases}$$

1°) Calcolato °/₀ KOH 17,64. Trovato °/₀ 16,07.
2°) » » » 17 95.

Data la impossibilità di purificare per distillazione il prodotto, i numeri avuti dimostrano che si tratta del mono-etere dell'acido canforico. Esso è da ritenersi l'$\alpha$-mono-etere, poichè per tal via si

(1) Tiffeneau C. r., *1902*, I, 845; Ann. Ch. (8) *10*, 145 (1907); Auwers e Eiserlohr, J. pr. Ch., (2) *82*, 86 (1910).
(2) Grignard, Thèse, p. 100 (1901).
(3) Klages, Ber. d. d. Chem. Ges., *35*, 3508 (1902).

ottennero gli eteri α-metilico, α-etilico dell'acido canforico [1] e perchè si sa che nella eterificazione di un acido bicarbossilico asimmetrico, mediante alcol e acido cloridrico gassoso, l'alchile si attacca molto più facilmente al carbossile legato ad un carbonio terziario, che non al carbossile legato ad un carbonio quaternario [2].

Per ebollizione a pressione ordinaria, si scompone completamente dando anidride canforica, decomposizione che ha luogo in parte anche per distillazione a pressione ridotta.

Non distilla col vapor acqueo; la soluzione alcalina di questo mono-etere, neutralizzata con acido nitrico precipita in bianco con nitrato d'argento; il sale diventa tosto giallo e annerisce alla luce: è solubile in ammoniaca e riprecipita con nitrato d'argento. Bollito con acqua si decompone annerendo: lavato con acqua e poi con alcool, e seccato all'aria, è una polvere gialla che a 90°-100° annerisce, a 115° si contrae, a 120° è completamente nero, a 130°-140° si trasforma in una massa catramosa, che si decompone totalmente a 140-150°.

Il sale di bario di questo mono-etere è una polvere bianca insolubile anche a caldo. Comincia ad ingiallire lentamente sopra 160°, oltre 300° annerisce rapidamente.

*Parte insolubile in alcali.* — Venne estratta con etere: eliminato il solvente, si ebbe un liquido giallo (circa gr. 4).

La distillazione a pressione ridotta ed a pressione ordinaria diede le seguenti frazioni:

| | a 35 mm. | a 762 mm. | | |
|---|---|---|---|---|
| *a)* | 94-97 | 178-185 | circa gr. | 2 |
| *b)* | 97-106 | 180-185 | » | 0,7 |
| *c)* | 106-107 | 185-190 | » | 1,2 |

La sostanza, che è costituita da un liquido incoloro, bolle e pressione ordinaria eliminando abbondantemente acido cloridrico. Si tratta quindi di cloropropil-benzolo $C_6H_5CHCl-C_2H_5$ che ha questo contegno, perchè tende a formare propenilbenzolo $C_6H_5CH=CH-CH_3$ [3] Non abbiamo cercato di separare per distillazione le due sostanze per

(1) Brühl. Ber. d. d. Chem. Ges., *25*. 1788, 1796 (1892); *26,* 284 (1893; Haller e Blanc, C. r., *141,* 697; Aschan, Ber. d. d. Ch. Ges, *27,* 2008 (1894).

(2) Anschütz, Ber. d. d. Ch. Ges., *30*, 2652 (1897).

(3) Errera, Gazz. Ch. It., *16*. 322 (1886).

chà già Errera (l. c.) notò che non è possibile. Le combustioni compiute sulle varie frazioni, mostrano che il contenuto di carbonio e idrogeno diminuisce con l'innalzarsi del punto di ebollizione, ciò che concorda con un minor contenuto di idrocarburo (p. eb. 176-177). A comprovare che il prodotto è costituito da una miscela delle due sostanze, sta il fatto che bollito a ricadere finchè non si elimina più acido cloridrico, rimane un liquido che alla distillazione ha dato poche goccie incolore bollenti a 180° circa (propenilbenzolo) poi il termometro sale fino a 320°. La frazione bollente fra 270°-320°. venne sciolta in etere e tale soluzione eterea venne convenientemente lavata e seccata; per ridistillazione si ebbe un olio giallo bollente tra 280°-300°, non contenente più cloro. Per quanto sarà meglio posto in evidenza più sotto, nel caso di eterificazione con acido solforico e dalle proprietà già note ([1]) del cloro-propil-benzolo, è da ritenersi che l'olio bollente alto, cosi ottenuto, sia costituito da un polimero del propenilbenzolo. Infatti Errera ha dimostrato che il propenilbenzolo $C_6H_5CH:CH.CH_3$ è il primo prodotto di scomposizione del cloropropil-benzolo $C_6H_5CHCl.C_2H_5$ e che quello, per azione prolungata del calore, passa a polimero (forse dimero) quello stesso che Delacre ([2]) ebbe tra i prodotti di scomposizione del dipnone per azione del calore. Tendenza di polimerizzarsi questa che Klages ([3]) dimostrò essere generale per gli stiroli.

La prova di eterificazione con acido cloridrico fu ripetuta con quantità doppia di sostanza e variando le condizioni di riscaldamento ma si ebbero gli identici risultati della prima prova.

Notiamo che in questa eterificazione non si formano prodotti bollenti alto, mentre ciò vedremo avvenire nella eterificazione con acido solforico.

*Eterificazione dell'acido canforico con etil-fenil-carbinolo in presenza di acido solforico.* In seguito all'azione perturbatrice dell'acido cloridrico in tale eterificazione, abbiamo cercato di compiere la eterificazione con acido solforico. Perciò abbiamo scaldato a ricadere gr. 4 di acido canforico con gr. 15 di etil-fenil-carbinolo e gr. 5 di acido solforico concentrato, L'acido solforico già agisce a freddo

([1]) Errera Gazz. Ch. It., *14,* 504 (1884), *16,* 322 (1886).

([2]) Chem. Centralblat 1900, II. 255, 256.

([3]) Ber d. d. Ch. Ges. *35,* 2245, 2633, 3506, (1902); *37,* 1721 (1904); *31,* 1298 (1898).

sulla miscela riscaldandola ed imbrunendola. A reazione compiuta avemmo una massa bruna semiliquida che con l'acqua si emulsiona fortemente. Si estrasse con etere, si lavò, si dibattè con soluzione diluita di idrato sodico.

*Parte solubile in alcali.* Venne riprecipitata con acido solforico, estratta a freddo con etere di petrolio: eliminato il solvente si ebbe un olio giallo che mostrava tutte le proprietà di quello isolato con lo stesso procedimento nella eterificazione con acido cloridrico. E' quindi il monoetere. Il rendimento à però assai scarso.

*Parte insolubile in alcali.* Dopo eliminato il solvente etere, si hanno circa gr. 11 di olio giallo-bruno, il quale, in una prima distillazione, fu diviso in due frazioni;

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a)* | 102°-280° | a 35-40 mm. | liquido incoloro. |
| *b)* | 280°-310° | » » » | » denso giallo |

Dopo ripetuti frazionamenti si poterono isolare le seguenti frazioni.

| | a 35-40 mm. | a press. ordin. | |
|---|---|---|---|
| *a)* | 95°-110° | 180°-190° | liquido incoloro |
| *b)* | 110°-120° | 190°-200° | » » |
| *c)* | 120°-150° | 200°-204° | » liev. giallo |
| *d)* | 150°-190° | — — | olio giallo |
| *e)* | 190°-202° | — — | » » |
| *f)* | 210°-220° | — — | » » denso |
| *g)* | 230°-240° | — — | » » » |
| *h)* | 250°-255° | — — | » » » |

Le frazioni *a)*, *b)*, decolorano prontamente il permanganato potassico in soluzione acetica e la soluzione di bromo in tetracloruro di carbonio. Di molte di queste frazioni si ebbe solo qualche decigr. ciò che non permise di farne l'esame completo. Però di quelle che erano più abbondanti si fece l'analisi.

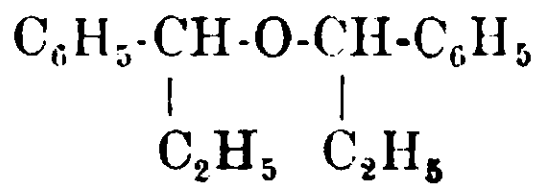
| | Sostanza gr. | $CO_2$ trovato | $H_2O$ trovato | Percentuale trovata C | H |
|---|---|---|---|---|---|
| Erazione *b*) | 0,2116 | 0,6743 | 0,1734 | 86,91 | 9,17 |
| » *e*) | 0,2205 | 0,7322 | 0,1634 | 90 56 | 8,29 |
| » *f*) | 0,2020 | 0,6789 | 0,1600 | 91,67 | 8,86 |
| » *h*) | 0,2054 | 0,6884 | 0,1579 | 91,40 | 8.60 |

Calcolato per $C_9H_{10}$ : C 91,5 ; H 8.5

Non è quindi improbabile che le prime frazioni siano costituite prevalentemente da propenilbenzolo $C_6H_5CH{:}CH-CH_3$ (p.eb. 178°-180° a pressione ordinaria) frammisto a sostanza ossigenata che potrebbe essere l'eccesso di etil-fenil-carbinolo (p. eb. 210-212°) che non ha reagito.

Le frazioni superiori hanno tutte composizione corrispondente alla $C_9H_{10}$ ; il carattere della sostanza poi non lascia dubbio che si tratti di polimeri del propenilbenzolo.

Si vede quindi che l'eterificazione normale da noi cercata non avviene neppure con l'acido solforico: evidentemente quest'ultimo agisce anzitutto come disidratante sull'etil-fenil-carbinolo, producendo propenilbenzolo, poi questo, per azione del calore e sotto l'azione polimerizzante dell'acido solforico stesso, si polimerizza in prodotti che bollono alto. Infatti nella eterificazione con acido cloridrico, non abbiamo riscontrato prodotti bollenti alto. Non è poi escluso che possa anche essersi formato l'etere semplice

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH\text{-}C_6H_5 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad C_2H_5 \quad C_2H_5 \end{array}$$

gia ottenuto da B. Oddo [1] assieme a propenilbenzolo nell'applicare, in presenza di piridina, la reazione di Grignard per ottenere l'etil-fenil-carbinolo.

*Eterificazione tra sale d'argento dell'acido canforico e cloropropilbenzolo.* — Abbiamo anche provato a trattare il canforato d'argento con cloropropilbenzolo $C_6H_5CHCl\text{-}C_2H_5$ per vedere se ottenevamo l'etere. Le due sostanze reagiscono già a freddo, scaldammo ancora

[1] Gazz. Ch. It. *41*, I, 280 [1911].

quattro o cinque ore a bagnomaria. Ottenemmo un olio in parte solubile in alcali; questa porzione, riprecipitata con acido solforico ed isolata nel solito modo, era in scarsa quantità e mostrava i caratteri del monoetere.

La parte insolubile in alcali invece era costituita da un olio bollente tra 90° e 280° a 47-50 mm.

Non credemmo utile di insistervi.

Non abbiamo tentato altri mezzi di eterificazione perchè ciò ci avrebbe condotti troppo lontani dal nostro scopo principale.

Perciò siamo passati senz'altro a studiare l'azione dell'anidride canforica sull'etil-fenil-carbinolo.

*I. Anidride canforica ed etil-fenil-carbinol.* — Gr. 2,6 di anidride e gr. 10 di alcool (frazione bollente a 209°-212° a 761 mm.) vennero saldati in tubo di vetro e scaldati per due giorni a bagnomaria. In queste condizioni la reazione è lentissima. Si scaldò allora a 150° in bagno ad olio per 9 ore; per raffreddamento il prodotto non separa più cristalli, ma si ha un olio leggermente giallo, di reazione acida per acido canforico. Venne distillato in vapor d'acqua.

*Parte che distilla in vapor acqueo.* — É costituita da un liquido incoloro (circa sei grammi) che tiene sciolto un po' di anidride canforica, la quale col tempo si separa cristallina. Il liquido bolle per intero fra 200° e 217°; non decolora il bromo in soluzione di tetracloruro di carbonio (assenza di idrocarburo non saturo).

Sottoposto a distillazione frazionata, diede:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a*) | tra 200° 210° | circa 1 | gr. |
| *b*) | » 210°-215° | » 2,5 | » |
| *c*) | » 215°-217° | » 1 | » |

nessuna di queste frazioni decolora la soluzione di bromo in tetracloruro di carbonio.

Le frazioni *a*) e *b*) e specialmente la *a*) mostrarono al polarimetro lieve potere rotatorio destro non dubbio; la frazione *c*) era inattiva.

*Parte che non distilla in vapor acqueo.* — É costituita da un olio lievemente giallo, che per lungo riposo lascia separare piccola quantità di cristalli fondenti senza ulteriore purificazione tra 170°-180° (verosimilmente acido canforico). Una prima distillazione frazionata diede:

a) tra 150-200° a 26-27 mm. liquido incoloro
b) » 200-250° » » olio lievemente giallo

Specialmente la prima frazione nel bollire si decompone separando dei cristalli bianchi. Le due frazioni riunite vennero estratte a freddo con etere di petrolio (p. eb. 60-70) che lascia indisciolta la parte cristallina.

Questa venne ricristallizzata da etere petrolico, in cui essa è poco solubile anche a caldo, e si ebbero bei cristalli fusibili a 215-218° (anidride canforica). La miscela con anidride canforica fonde alla stessa temperatura.

La parte liquida, estratta dall'etere petrolico, venne ridistillata a 30 mm.. A 100° comincia a distillare un liquido incoloro, poi il termometro sale ininterrottamente fine a 250°. Le porzioni bollenti tra 200°-230° hanno ancora grande tendenza a decomporsi depositando anidride canforica.

La scarsità di sostanza non ci permise di ottenere allo stato puro nessuna delle frazioni liquide; tuttavia dal contegno di questa frazione e da quanto risulta con altre prove, riteniamo che si trattava per la massima parte di monoetere canforico. Brühl già notò che per distillazione del canforato etilico si ottiene l'etere neutro ed anidride canforica ([1]) e molto prima ancora Malaguti ([2]) ottenne il canforato dietilico per distillazione secca del monoetere.

L'operazione venne ripetuta con maggiore quantità di sostanza e variando lievemente il processo di isolamento dei prodotti.

II. *Anidride canforica ed etil-fenil-carbinolo.* In tubo saldato si si scaldarono per circa 10 ore a 200° gr. 5,2 di anidride e gr. 20 di etil-fenil-carbinolo. Il prodotto della reazione consta di un olio denso, giallo, di reazione acida, nel quale nuotano alcune goccie di acqua.

Si sciolse tutto in etere; la soluzione eterea fu dibattuta con luzione assai diluita di idrato sodico, in cui passò una parte della sostanza.

*Parte solubile in alcali.* Venne riprecipitata con acido solforico, poi estratta con etere di petrolio, il quale lascia indisciolta una parte di sostanza semisolida; questa venne a sua volta estratta con etere,

([1]) Ber. d. d. Ch. Ges. *24*, 3400 (1891).
([2]) Ann. ch. et phys. *64*, 152 (1837).

ricuperata e ricristallizzata dall'acqua, fonde a 185°-187°; è acido canforico (gr. 1,5 circa). Evaporato l'etere di petrolio rimane un olio giallo (circa 5 gr.) E' il monoetere ancora impuro.

*Parte insolubile in alcali.* E' costituita da un liquido giallo (circa 10 gr) che distilla fra 95°-130 a 50 mm.

Ridistillando frazionatamente si ebbero le seguenti porzioni:

| | a 32-25 mm. | a 763 mm. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| a) | 84-90 | 172-182 | gr. 1,7 | circa | decolora il bromo |
| b) | 90-97 | 180-190 | 3 | » | » » |
| c) | 97-110 | 190-200 | 2,5 | » | » » |
| d) | 111-115 | 205-209 | 1,6 | » | » » a stento |
| e) | 115-120 | 209-212 | 1,1 | » | non decolora |

Le prime frazioni sono liquidi incolori, le ultime sono lievemente gialle.

La rapida decolorazione del bromo in soluzione di tetracloruro di carbonio ed il punto di ebollizione della frazione a) indicano che trattasi di propenilbenzolo proveniente dalla disidratazione dell'etil-fenil-carbinolo. Le frazioni seguenti vanno sempre più arricchendosi in etil-fenil-carbinolo che non si è eterificato, finchè le frazioni d) ed e) sono costituite da etil-fenil-carbinolo puro.

Di tutte le frazioni si determinò il potere rotatorio e si trovò che le prime sono inattive, mentre le d) ed e) sono lievemente destrogire. Ciò è in buon accordo con quanto si osservò nella esperienza precedente e dimostra che la velocità di eterificazione della forma sinistra è maggiore di quella del suo antipodo destro.

Prove analoghe fatte con metil-fenil-carbinolo ci mostrarono che l'andamento della reazione è analogo a quello dell'etil-fenil-carbinolo.

Per le ragioni già addotte non abbiamo creduto opportuno procedere oltre nelle ricerche.

Laborat. di Chimica farmaceutica R. Università Cagliari, ottobre 1915.

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# LA

# GAZZETTA CHIMICA

# ITALIANA

---

ANNO XLVI - VOLUME XLVI - 1916

**PARTE SECONDA**

---

**ROMA**

**PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMIOA**

**Via Panisperna, 89**

# INDICE DEL VOLUME XLVI

## PARTE SECONDA

### FASCICOLO I.

(Pubblicato il 1° luglio 1916).



### FASCICOLO II.

(Pubblicato il 1° agosto 1916).



### FASCICOLO III.

(Pubblicato il 20 settembre 1916).

FASCICOLO IV e V.

(Pubblicato il 20 novembre 1916).



FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 20 dicembre 1916).

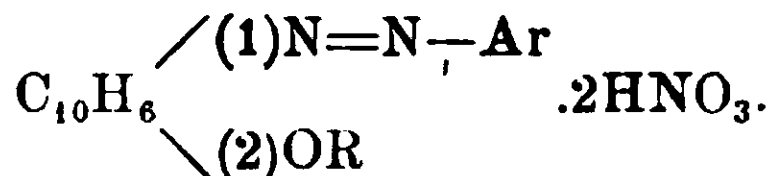
# GAZZETTA CHIMICA ITALIANA


## Reazioni di nitrati di ossiazocomposti


Nota di G. CHARRIER.

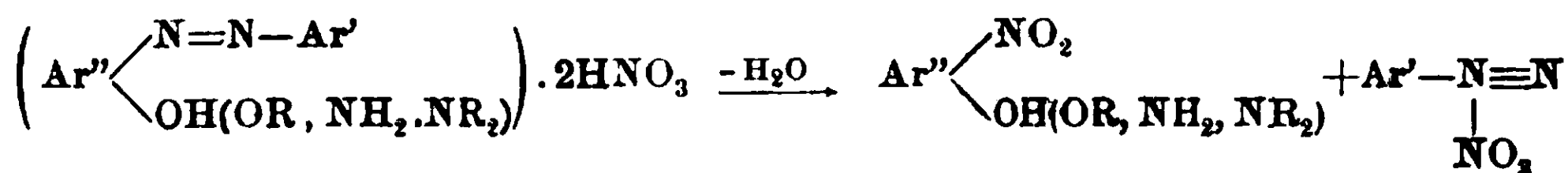

### 1. Azione degli alcooli sui nitrati degli eteri degli 1-arilazo-2-naftoli (arilazo-β-naftoli).

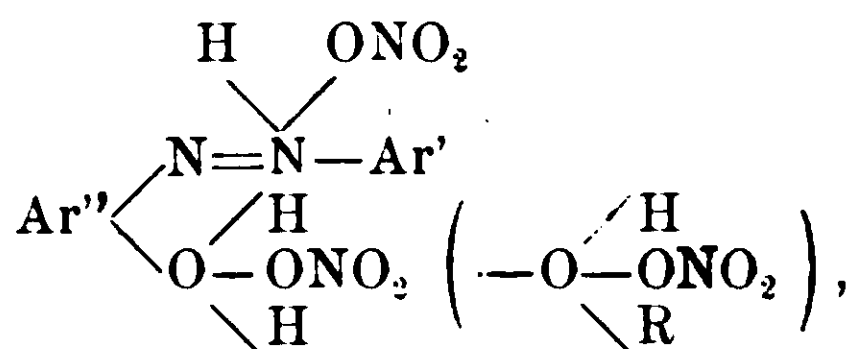
Esaurito in gran parte per mie precedenti ricerche (¹) lo studio delle reazioni dei nitrati degli azocomposti (ossi-e amino-azocomposti), nelle quali si ottengono nitrati di diazonio (reazioni che ho complessivamente indicato col nome di « diazoscissione » (²) dei nitrati degli azocomposti), incomincio ora lo studio di altre interessanti reazioni di questi importanti sali, occupandomi nella presente dell'azione degli alcooli sui nitrati degli eteri degli arilazo-β-naftoli

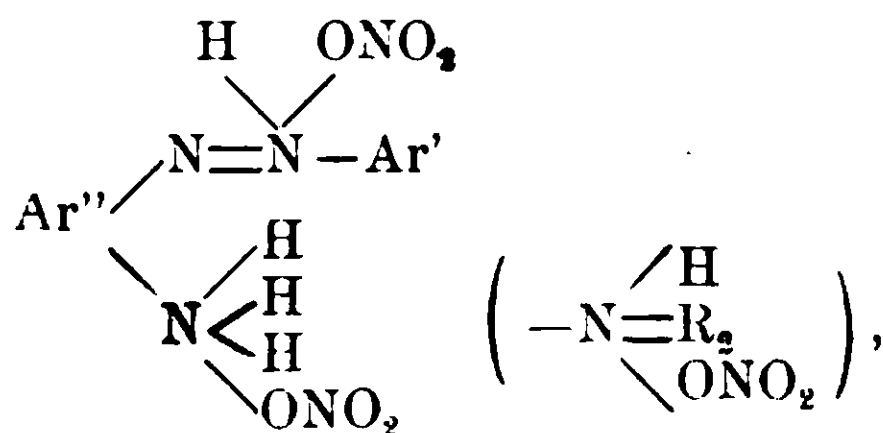
$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N{=}N{-}Ar\\ \diagdown(2)OR\end{matrix}.2HNO_3.$$

(¹) G. 43, II, 148, 211, 227 (1913); *44*, I, 120, 165, 405: II, 228, 503.

(²) La diazoscissione dei nitrati degli ossi- e amino-azocomposti non è che un caso speciale della diazoscissione degli azocomposti, la quale comprende tutte quelle reazioni per le quali dagli azocomposti (ossi- e amino-derivati) si ottengono sali di diazonio. Colla conoscenza del meccanismo della diazoscissione dei nitrati, che fui il primo a mettere in evidenza e che è generale per gli azocomposti ossi- o amino- sostituiti, noi possiamo chiarire in modo indubbio tutte le reazioni, nelle quali si passa dagli ossi- e amino-azocomposti ai sali di diazonio: dalla diazoscissione può inoltre acquistare saldo basi sperimentali un meccanismo della copulazione, che per quanto non nuovo non aveva ancora sino a questi ultimi anni in suo favore alcuna dimostrazione sperimentale (G. *43*, II. 148 (1913); *44*, II, 508 (1914).

La diazoscissione dei nitrati degli ossi- e amino-azocomposti è caratterizzata dallo spostamento dell'azogruppo per mezzo del nitrogruppo e porta sempre e quantitativamente quando viene eseguita nelle opportune condizioni a un nitroderivato contenente il nitrogruppo nella posizione in cui l'azoderivato conteneva l'azogruppo e a un nitrato di diazonio secondo lo schema generale:

$$\left(Ar''\begin{matrix}\diagup N{=}N{-}Ar'\\ \diagdown OH(OR,NH_2,NR_2)\end{matrix}\right).2HNO_3 \xrightarrow{-H_2O} Ar''\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown OH(OR,NH_2,NR_2)\end{matrix} + Ar'{-}\underset{\displaystyle NO_3}{\overset{|}{N}}{\equiv}N$$

Ho attribuito (1) ai nitrati degli ossiazocomposti e dei loro eteri la struttura.

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad H \quad ONO_2 \\
\quad\quad\quad \diagdown\diagup \\
\quad\quad\ \diagup N{=}N{-}Ar' \\
Ar''\quad\quad\ \diagup H \\
\quad\quad\ \diagdown O{-}ONO_2 \quad \left( -O{-}ONO_2 \right), \\
\quad\quad\quad\ \diagdown H \quad\quad\quad\ \diagup H \ \ \diagdown R
\end{array}
$$

considerandoli cioè come sali di ammonio e di ossonio sostituiti, e per analogia ho esteso tale formola ai nitrati degli aminoazo-composti contenenti due molecole di acido nitrico data la loro tendenza alla diazoscissione, rappresentandoli collo schema seguente:

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad H \quad ONO_2 \\
\quad\quad\quad \diagdown\diagup \\
\quad\quad\ \diagup N{\equiv}N{-}Ar' \\
Ar'' \\
\quad\quad\ \diagdown N{<}\begin{smallmatrix} H \\ H \\ H \\ ONO_2 \end{smallmatrix} \quad \left( -N{\equiv}\begin{smallmatrix} H \\ R_2 \\ ONO_2 \end{smallmatrix} \right),
\end{array}
$$

sia per spiegarmi da una parte la minor resistenza che il gruppo

$$
\begin{array}{l}
H \quad ONO_2 \\
\quad \diagdown\diagup \\
-N{\equiv}N{-}Ar'
\end{array}
$$

coll'azoto pentavalente oppone alla sostituzione col gruppo $-NO_2$ del gruppo $-N{=}N{-}Ar'$ coll'azoto trivalente e la formazione nella diazoscissione dei nitrati del nitrato di diazonio

$$
\begin{array}{l}
N{\equiv}N{-}Ar', \\
| \\
ONO_2
\end{array}
$$

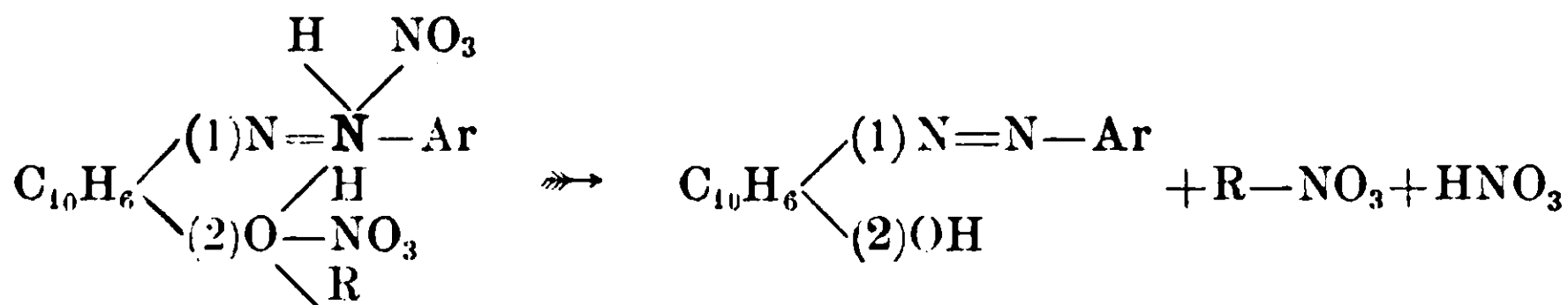
che contiene il residuo dell'acido nitrico attaccato all'azoto pentavalente, sia per analogia dall'altra parte dei nitrati coi cloridrati (e cogli alogenuri in generale) degli eteri o-ossiazocomposti derivanti dal β-naftolo (arilazoβnaftoli) che si scindono già a 100° in cloruro alchilico, acido cloridrico e ossiazocomposto (2), per cui è logico ammettere che l'alogeno eliminandosi unito all'alchile,

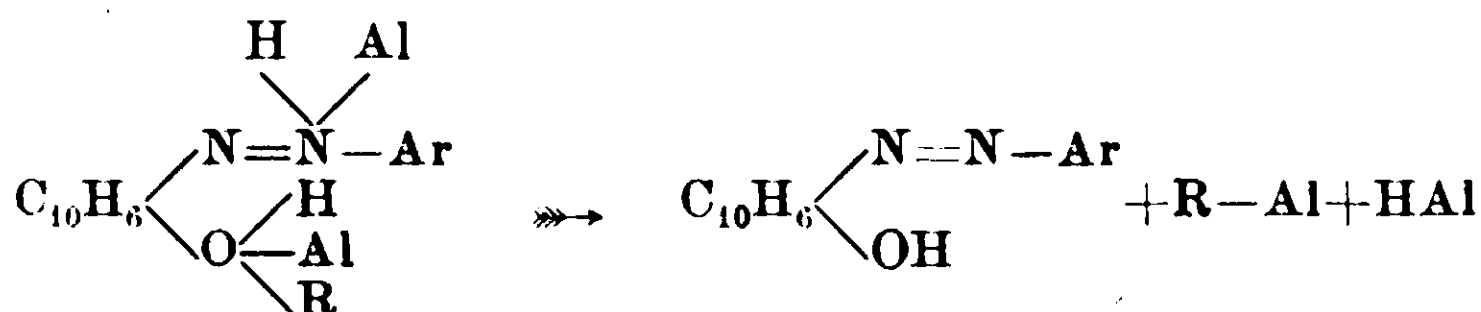
(1) G. *43*, **II, 213 (1913)**.
(2) G. *43*, I, **543** (1913).

si trovi legato nella molecola del sale dell'etere dell'ossiazocomposto all'atomo di ossigeno a cui aderisce l'alchile ([1]).

Nella molecola dei nitrati la forza di affinità che tiene legato l'atomo di azoto dell'azogruppo al nucleo aromatico bivalente risulta più debole che non sia nell'azocomposto non salificato, poichè il gruppo $NO_2$ sposta facilmente l'azogruppo, il quale per parte sua ha tendenza a trasformarsi nell'aggruppamento più stabile del nitrato dell'arildiazonio. In altre parole il sistema costituito dal nitrato dell'azocomposto è poco stabile, poichè ha grande tendenza a trasformarsi nel sistema più stabile costituito dal nitroderivato (nitro-ossi- e nitro-amino-derivato), dal nitrato di diazonio corrispondente e dall'acqua. Lo stato più stabile viene raggiunto più velocemente quando si scaldi il sistema, ma anche spontaneamente per quanto più lentamente si arriva al nitroderivato, al nitrato di diazonio e all' acqua a temperatura ordinaria; l'azione del calore non fa che accelerare la reazione.

Benchè fosse stata già da me osservata per i nitrati una scissione analoga a quella degli alogenuri degli eteri degli arilazoβnaftoli, che conduceva al p-nitro-ossiazocomposto non eterificato ([2]), però non ero ancora riuscito ad ottenere la scissione rappresentata dallo schema seguente:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}{-}Ar \\ \qquad\ \ \diagup H \\ (2)O{-}NO_3 \\ \quad\ \ \diagdown R\end{cases} \twoheadrightarrow C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N{-}Ar \\ (2)OH\end{cases} + R{-}NO_3 + HNO_3$$

([1]) Questa scissione degli alogenuri degli eteri degli arilazoβnaftoli che ho rappresentato collo schema seguente:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}\overset{H\ \ Al}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}{-}Ar \\ \quad\ \diagup H \\ O{-}Al \\ \ \ \diagdown R\end{cases} \twoheadrightarrow C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N{-}Ar \\ OH\end{cases} + R{-}Al + HAl$$

avviene spontaneamente per quanto più lentamente alla temperatura ordinaria: per es. i cloridrati degli eteri dopo un certo tempo si trovano completamente trasformati negli ossiazocomposti non eterificati corrispondenti; deve quindi anche in questo caso essere avvenuta lentamente eliminazione di acido cloridrico e di cloruro alchilico.

([2]) G. *43*, II, 160 (1913); *44*, I 124, 127 (1914).

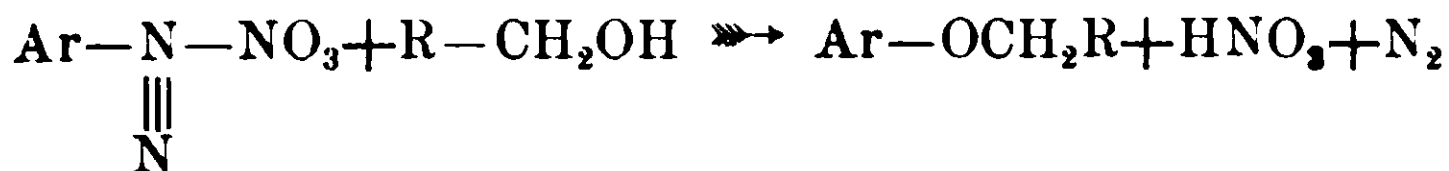
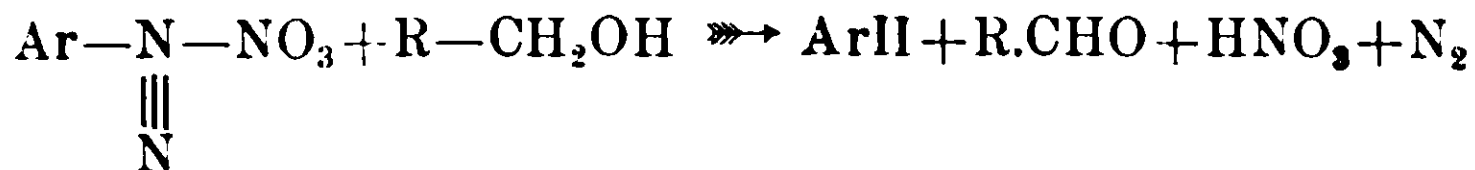
perfettamente analoga a quella sopraricordata che presentano gli alogenuri per azione del calore e anche spontaneamente.

La diazoscissione dei nitrati degli eteri degli arilazo$\beta$naftoli venne appunto osservata nello studio dell'azione del calore sui nitrati stessi, onde verificare se il loro comportamento al riscaldamento era analogo a quello degli alogenuri.

La scissione soprascritta avviene in modo completo ed è perfettamente identica a quella degli alogenuri, quando semplicemente si sciolga il nitrato dell'etere in un alcool qualsiasi e si lasci a sè la soluzione per qualche tempo. Infatti dalla soluzione incomincia dopo poco tempo a cristallizzare l'ossiazocomposto, e quando dopo qualche giorno la cristallizzazione è finita, si ritrova nella soluzione alcoolica il nitrato alchilico e l'acido nitrico.

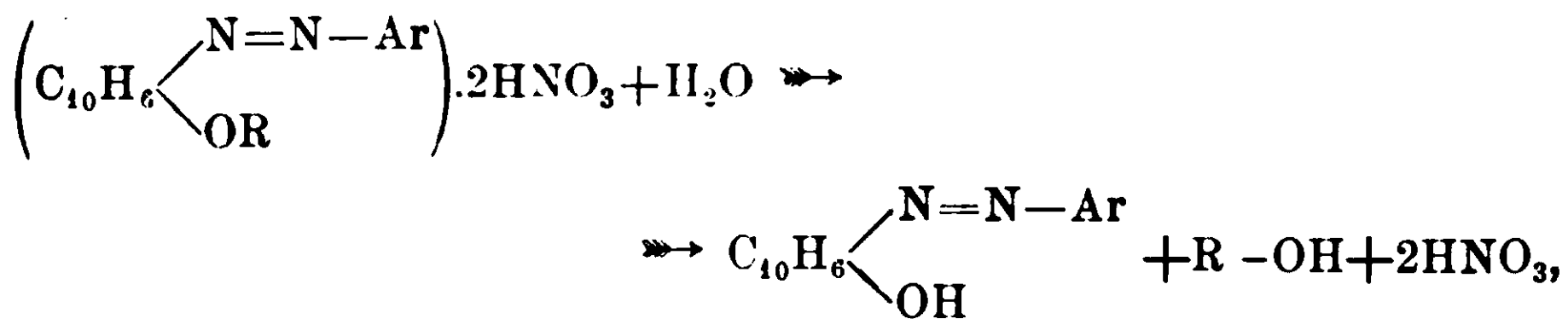
Dunque per trattamento cogli alcooli a freddo o a caldo non si nota affatto diazoscissione dei nitrati neppure in traccia: questa avviene soltanto scaldando i nitrati sospesi in quei liquidi, che non sciolgono l'acido nitrico e che quindi non possono dissociare i nitrati (ad es., colla ligroina), come ebbi già a far notare altrove [1]. Se la diazoscissione avvenisse per riscaldamento cogli alcooli sarebbe da prevedersi dai nitrati degli ossiazocomposti la formazione, secondo le reazioni generali dei sali di diazonio cogli alcooli, da una parte del nitrofenol e dall'altra dell'idrocarburo aromatico e dell'etere del fenolo, che avrebbero dovuto formarsi per azione dell'alcool sul sale di diazonio risultante dalla diazoscissione secondo gli schemi:

$$\underset{\underset{N}{|||}}{Ar-N}-NO_3+R-CH_2OH \twoheadrightarrow ArH+R.CHO+HNO_3+N_2$$

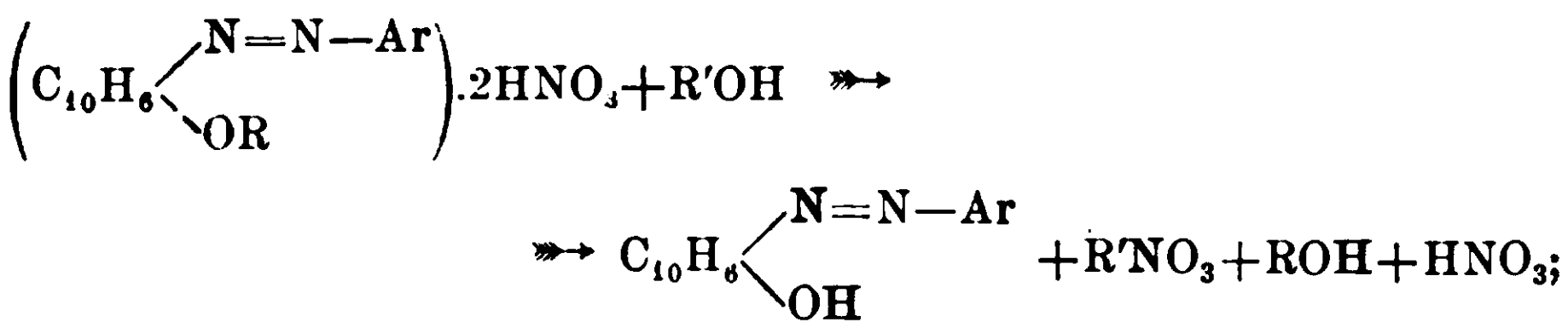
$$\underset{\underset{N}{|||}}{Ar-N}-NO_3+R-CH_2OH \twoheadrightarrow Ar-OCH_2R+HNO_3+N_2$$

Poichè l'azione degli alcooli sui nitrati degli eteri degli arilazo $\beta$naftoli poteva venire interpretata in modo diverso, cioè si poteva anche prevedere coll'alcool acquoso una semplice idrolisi secondo lo schema:

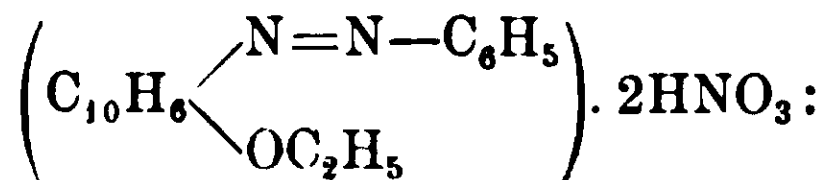
(1) G. ***44***, I, **406** (1914).

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-Ar\\ \diagdown OR\end{matrix}\right).2HNO_3+H_2O \twoheadrightarrow$$

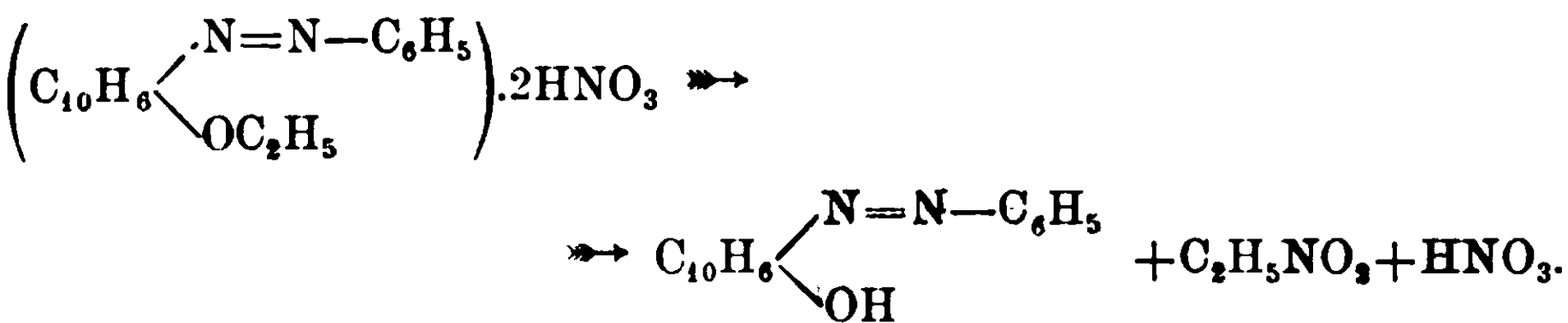
$$\twoheadrightarrow C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-Ar\\ \diagdown OH\end{matrix} + R-OH+2HNO_3,$$

oppure coll'alcool anidro un'alcoolisi:

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-Ar\\ \diagdown OR\end{matrix}\right).2HNO_3+R'OH \twoheadrightarrow$$

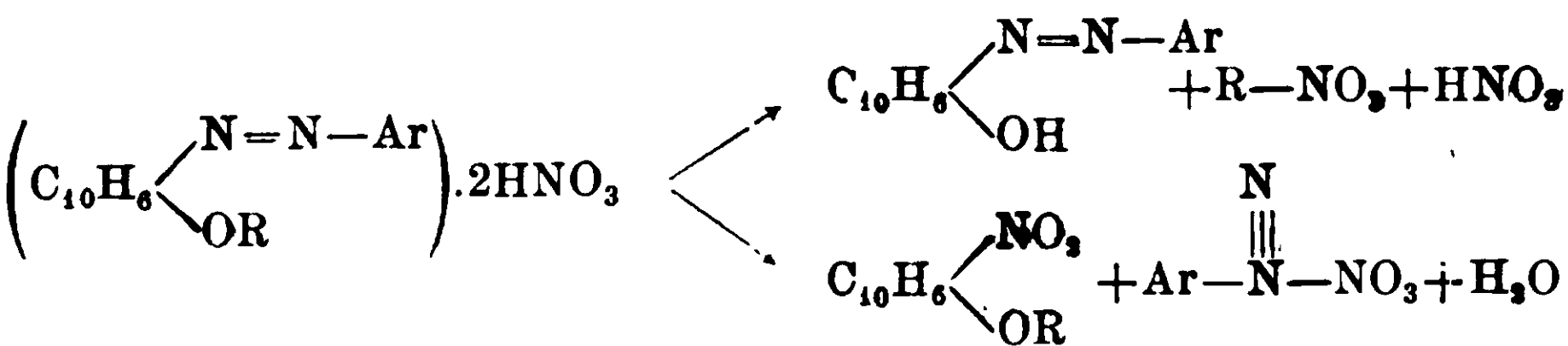
$$\twoheadrightarrow C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-Ar\\ \diagdown OH\end{matrix} + R'NO_3+ROH+HNO_3;$$

per eliminare ogni dubbio si studiò l'azione dell'alcool metilico assoluto sul nitrato dell'etere etilico dell'1-fenilazo-2-naftol:

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-C_6H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}\right).\ 2HNO_3:$$

se in questo caso si formava nitrato di etile non poteva essere dubbio trattarsi di una vera scissione caratteristica del nitrato studiato procedente secondo lo schema:

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-C_6H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}\right).2HNO_3 \twoheadrightarrow$$

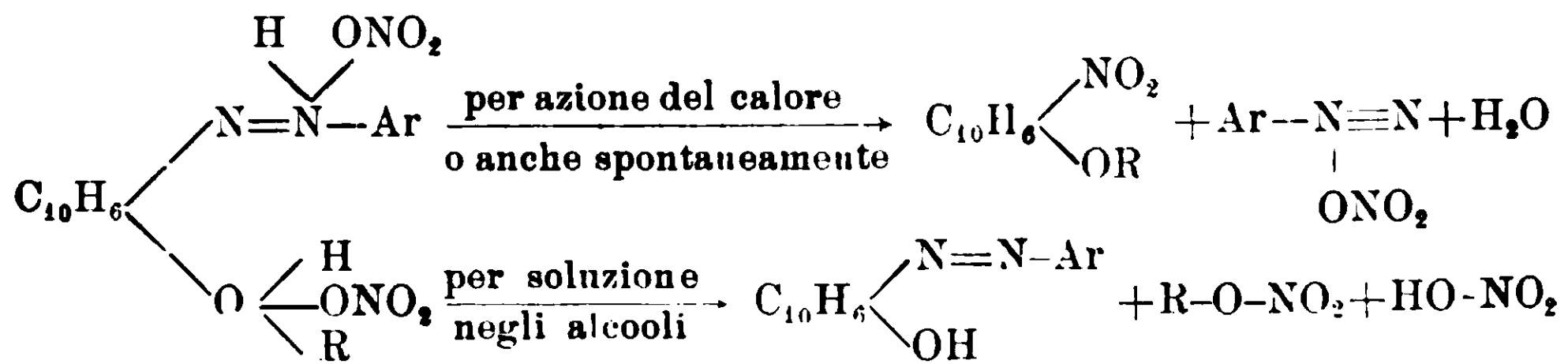
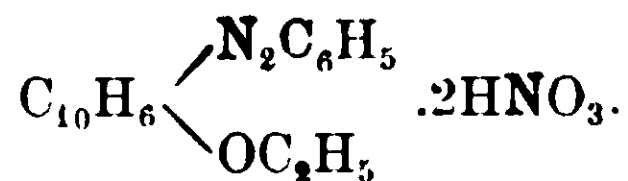
$$\twoheadrightarrow C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-C_6H_5\\ \diagdown OH\end{matrix} + C_2H_5NO_3+HNO_3.$$

L'esperienza dimostrò che si otteneva, accanto all'1fenilazo-2naftol, soltanto nitrato di etile e acido nitrico, non nitrato di metile, e che quindi non poteva trattarsi affatto di alcoolisi.

Se si confronta quest'ultimo modo di scissione dei nitrati degli eteri degli arilazoβnaftoli testè studiato colla diazoscissione degli stessi nitrati usando lo schema seguente:

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-Ar\\ \diagdown OR\end{matrix}\right).2HNO_3 \begin{matrix}\nearrow C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-Ar\\ \diagdown OH\end{matrix} + R-NO_3+HNO_3\\ \searrow C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown OR\end{matrix} + Ar-\overset{\overset{N}{|||}}{N}-NO_3+H_2O\end{matrix}$$

non si può negare che la struttura che da qualche anno io ho attribuito a tali sali degli azocomposti non acquisti una nuova base sperimentale, poichè mentre da un lato tale nuova scissione ci permette di considerare assai probabile la presenza di uno dei residui nitrici aderente all'atomo di ossigeno a cui aderisce l'alchile, dall'altro lato la diazoscissione, come già feci osservare in principio di questa Nota, ci spinge ad ammettere che l'altro residuo nitrico si trovi legato all'atomo di azoto col quale si elimina sotto forma di nitrato di diazonio. Dobbiamo perciò molto verosimilmente rappresentare la struttura dei nitrati degli arilazo-β-naftoli e insieme il meccanismo delle due scissioni sopra accennate collo schema seguente:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N(H)(ONO_2){=}N{-}Ar \xrightarrow[\text{o anche spontaneamente}]{\text{per azione del calore}} C_{10}H_6 \begin{matrix} NO_2 \\ OR \end{matrix} + Ar{-}N(ONO_2){\equiv}N + H_2O \\ O(H)(ONO_2)(R) \xrightarrow[\text{negli alcooli}]{\text{per soluzione}} C_{10}H_6 \begin{matrix} N{=}N{-}Ar \\ OH \end{matrix} + R{-}O{-}NO_2 + HO{-}NO_2 \end{cases}$$

**Nitrato dell'etere etilico dell'1-fenilazo-2naftol**

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} .2HNO_3.$$

*Azione dell'alcool metilico.* — Gr. 45 di nitrato si trattarono con 350 cc. di alcool metilico, disseccato accuratamente e distillato su ossido di calcio: dopo qualche ora incominciarono a separarsi cristalli di 1-fenilazo-2naftol, fusibili a 133°, che andarono man mano aumentando per qualche giorno. Quando il liquido non lasciò più cristallizzare sostanza e assunse un color rosso-chiaro, si filtrarono i cristalli, si neutralizzò con carbonato di calcio l'acido nitrico e quindi si sottopose il liquido nuovamente filtrato a distillazione frazionata, impiegando un tubo Henninger-Le Bel: eliminato l'alcool metilico al disotto di 66°, la temperatura di distillazione sale rapidamente a 86°; passa il nitrato di etile che si riconosce oltrechè per il punto di ebollizione per le proprietà e per la reazione con solfato ferroso e acido solforico concentrato.

Una seconda prova eseguita con 12 gr. di nitrato e colla sola variante che venne portata all'ebollizione la soluzione del nitrato nell'alcool metilico anidro diede gli stessi risultati.

*Azione di altri alcooli.* — Coll'alcool propilico si ottenne una soluzione intensamente colorata in rosso-vinoso, che dopo qualche giorno incominciò a separare cristalli aghiformi ben sviluppati a riflesso verde-metallico intenso. Ricristallizzati dall'alcool, si separano in fogliette dorate fusibili a 133° (1-fenilazo-2naftol).

Prove di mescolanza con 1-fenilazo-2naftol puro non dànno abbassamento sensibile del punto di fusione. Coll'alcool isopropilico si osservarono gli stessi fenomeni: gli aghi separatisi cristallizzati dall'alcool si mostrarono all'apparenza e al punto di fusione costituiti da 1-fenilazo-2naftol.

Coll'alcool isobutilico avvenne come coll'alcool propilico e isopropilico: i cristalli aghiformi a riflesso verde-metallico separatisi fondono senza ricristallizzazione dall'alcool etilico a 131°, dopo cristallizzazione a 133° e si dimostrano alla prova di mescolanza con 1-fenilazo-2naftol puro come identici con questa sostanza.

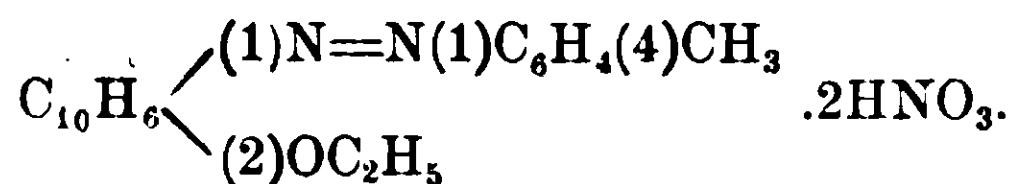
Coll'alcool amilico di fermentazione si ha cristallizzazione di 1-fenilazo-2naftol impuro in aggregati a forma di rosetta costituiti da aghi piatti e corti a riflesso metallico-verde.

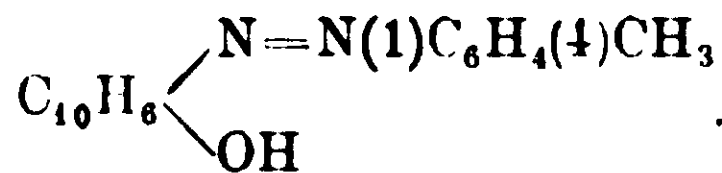
P. F. 128-129°. Dopo cristallizzazione dall'alcool presentano il punto di fusione 133°,

Infine coll'alcool benzilico il nitrato dell'etere etilico dà una soluzione intensamente colorata in rosso-violetto, che dopo parecchi giorni non separa nulla, ma prende un colore rosso-ranciato: aggiungendo alcool etilico si ottiene cristallizzazione di 1-fenilazo-2naftol in aghetti rosso-ciliegia, fusibili subito a 133°.

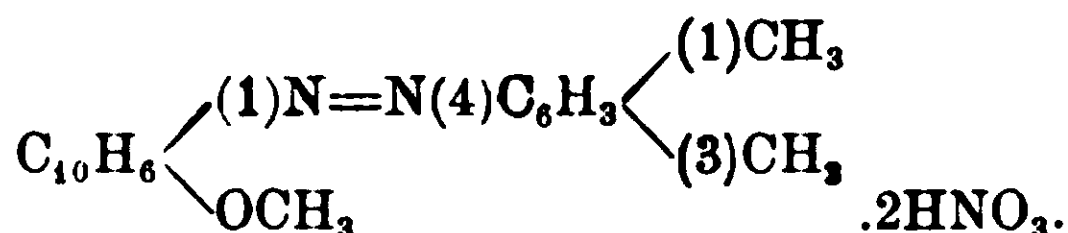
**Azione degli alcooli metilico ed etilico**
**a freddo e all'ebollizione su altri nitrati.**

*Nitrato dell'etere etilico dell'1-ptolilazo-2naftol*

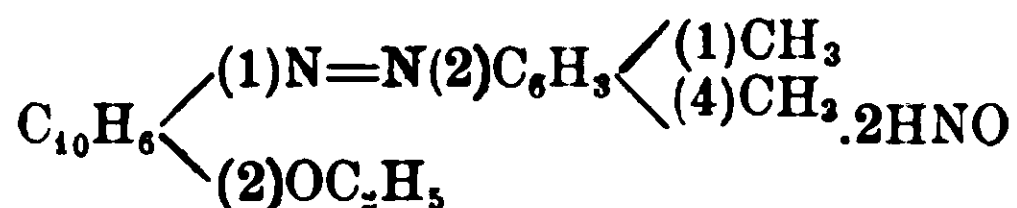
$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N(1)C_6H_4(4)CH_3\\(2)OC_2H_5\end{cases}.2HNO_3.$$

Se si scioglie del nitrato in alcool assoluto o in alcool metilico anidro dopo poco tempo cristallizza una sostanza molto meno solubile del nitrato dell'etere, costituita da aghi rossi, che si fonde senz'altro a 135° e viene riconosciuta per 1-ptolilazo-2naftol:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N(1)C_6H_4(4)CH_3\\OH\end{cases}.$$

Anche all'ebollizione coi due solventi anidri o con alcool a 95° avviene la stessa reazione.

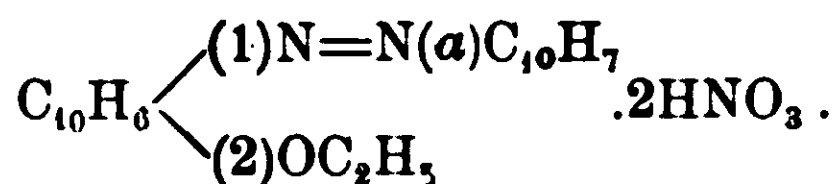
*Nitrato dell'etere metilico dell'1-as-m-xilil-azo-2naftol*

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N(4)C_6H_3\begin{cases}(1)CH_3\\(3)CH_3\end{cases}\\OCH_3\end{cases}.2HNO_3.$$

Cogli alcooli metilico ed etilico tanto a freddo che all'ebollizione dà facilmente dopo poco tempo dell'1-as-m-xilil-azo-2naftol che fonde a 163-164°.

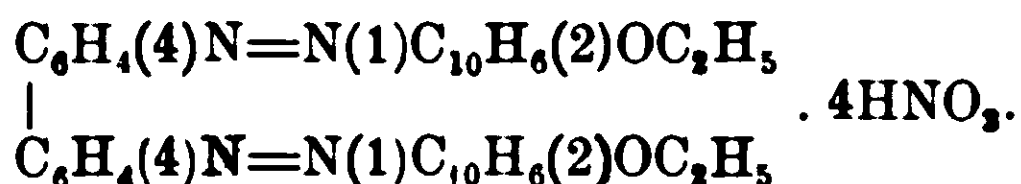
*Nitrato dell'etere etilico dell'1-p-xililazo-2naftol*

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N(2)C_6H_3\begin{cases}(1)CH_3\\(4)CH_3\end{cases}\\(2)OC_2H_5\end{cases}.2HNO$$

Coll'alcool metilico all' ebollizione fornisce 1-p-xililazo-2naftol, fusibile a 150°.

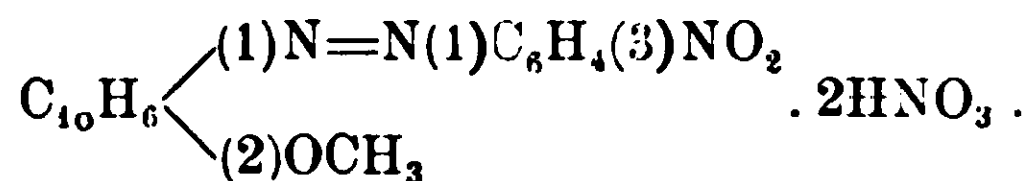
*Nitrato dell'etere etilico dell'1-a-naftilazo-2naftol*

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N(a)C_{10}H_7\\(2)OC_2H_5\end{cases}.2HNO_3.$$

Coll'alcool etilico all'ebollizione si ottiene cristallizzato in lunghi aghi prismatici, di splendore verde metallico, l'1-*a*-naftilazo-2naftol, fusibile a 230°.

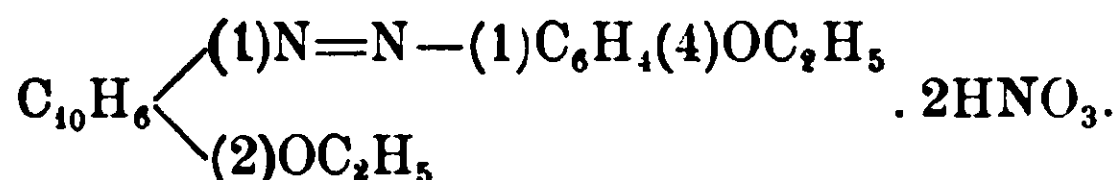
*Nitrato dell'etere etilico dell'1-benzidilazo-2naftol*

$$\begin{matrix}C_6H_4(4)N{=}N(1)C_{10}H_6(2)OC_2H_5\\|\\C_6H_4(4)N{=}N(1)C_{10}H_6(2)OC_2H_5\end{matrix}.\,4HNO_3.$$

Trattando del nitrato con alcool etilico all'ebollizione si separa dell'1-benzidil-azo-2naftol (difenil-p-2-disazoβnaftol), fusibile a 275°.

*Nitrato dell'etere metilico dell'1-m-nitro-fenilazo-2naftol*

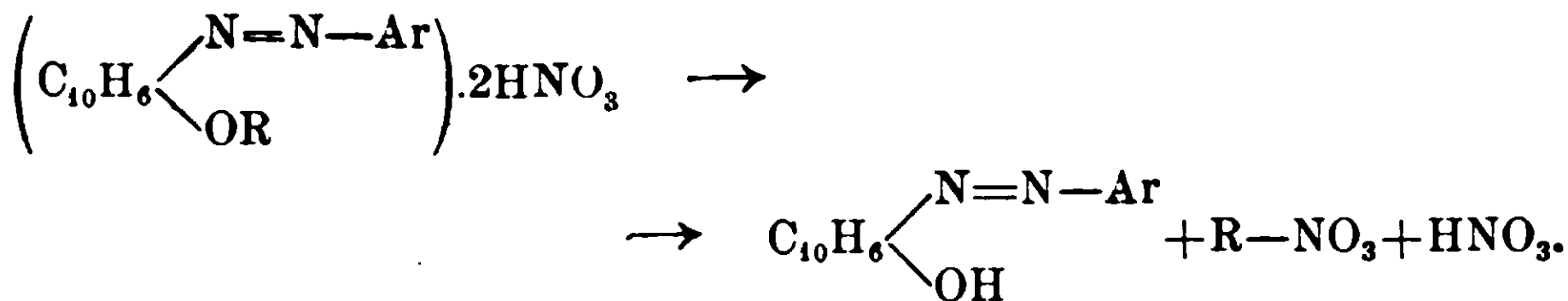
$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N(1)C_6H_4(3)NO_2\\(2)OCH_3\end{cases}.2HNO_3.$$

L'azione dell'alcool etilico su questo nitrato fornisce dell'1-m-nitrofenil-azo-2naftol, fusibile a 193-194°.

*Nitrato dell'etere etilico dell'1-p-fenetilazo-2naftol*

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N-(1)C_6H_4(4)OC_2H_5\\(2)OC_2H_5\end{cases}.2HNO_3.$$

Sciogliendo del nitrato in alcool etilico o metilico molto rapidamente questo si trasforma in 1-p-fenetilazo-2naftol, cristallizzato in aghetti setacei rossi, fusibili a 132°.

Riassumendo l'azione degli alcooli etilico e metilico sia a freddo che all'ebollizione ha trasformato completamente i nitrati studiati negli ossiazocomposti non eterificati corrispondenti. Si deve ammettere per analogia col caso studiato accuratamente su grande quantità di sostanza del nitrato dell'etere etilico dell'1-fenilazo-2naftol, che anche in questi casi accanto agli ossiazocomposti si formi il nitrato alchilico e acido nitrico secondo lo schema generale seguente:

$$\left(C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N-Ar\\OR\end{cases}\right).2HNO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N-Ar\\OH\end{cases}+R-NO_3+HNO_3.$$

## II. Azione degli acidi alogenici concentrati sui nitrati degli eteri degli 1-ariIazo-2naftoli (arilazoβnaftoli).

Come già ebbi occasione di far notare [1], si poteva prevedere per i nitrati degli ossiazocomposti, i quali facilmente per diazoscissione forniscono nitrati di diazonio, la grande facilità di entrare in reazione che caratterizza i sali di diazonio.

Poichè dai nitrati degli ossiazocomposti si ottengono i nitrati di diazonio, i quali all'atto della loro formazione possono evidentemente

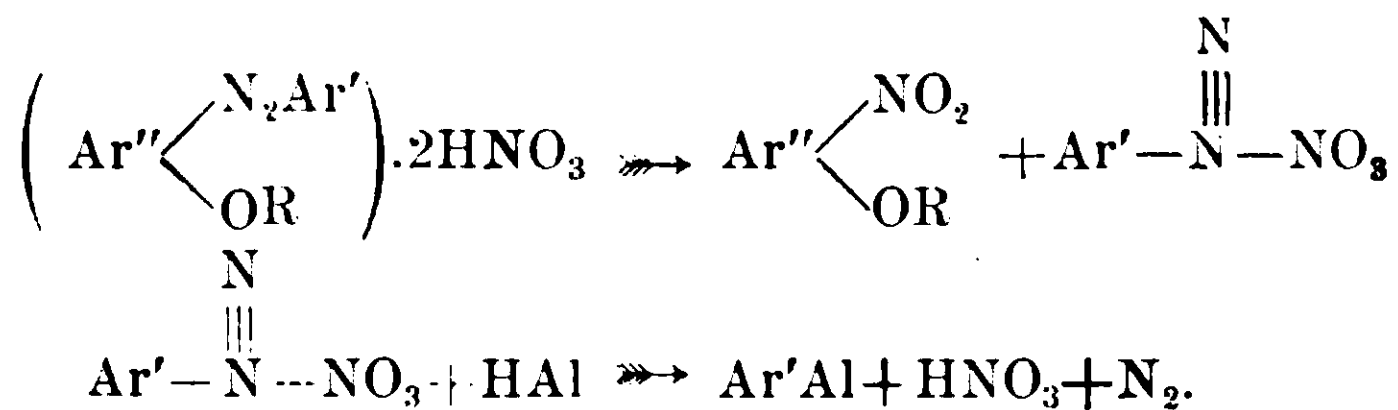
[1] G. *43*, II. 228 (1913).

entrare più agevolmente in reazione, si verifica un caso analogo a quello dei diazoaminocomposti (arildiazoanilidi), ai quali per la facilità con cui si scindono in sali di diazonio si potrebbe attribuire la formola $Ar-HN-\overset{\overset{\textstyle N}{|||}}{N}-Ar'$ e delle diazopiperidine (arildiazopiperididi) che si potrebbero analogamente formulare nel modo seguente $C_5H_{10}N-\overset{\overset{\textstyle N}{|||}}{N}-Ar'$ appunto per spiegare la loro scissione cogli acidi in sali di diazonio e sali di piperidina.

I nitrati degli ossiazocomposti, come i diazo-amino-composti e i diazopiperididi, reagiscono cogli acidi alogenici concentrati molto più agevolmente che non i sali di diazonio, la cui reattività in quanto concerne la sostituzione del diazogruppo coll'atomo di alogeno è seddisfacente soltanto coll'acido iodidrico

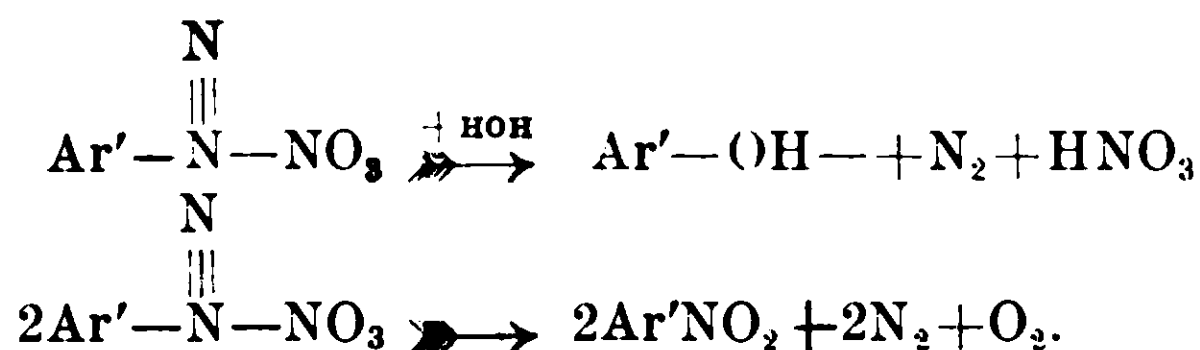
Ho sottoposto per ora soltanto i nitrati degli eteri degli arilazo-βnaftoli all'azione degli acidi alogenici concentrati e ho potuto constatare che ad una primaria diazoscissione quasi completa di essi fa seguito una decomposizione del nitrato di diazonio originatosi nel primo tempo, che in presenza di soluzione di acido alogenico bollente si trasforma, sviluppando azoto, nell'alogenoderivato corrispondente contenente l'atomo di alogeno ai posto del diazogruppo. Si deve quindi ammettere nell'azione delle soluzioni concentrate e bollenti degli acidi alogenici sui nitrati studiati come prevalente la reazione indicata dagli schemi seguenti :

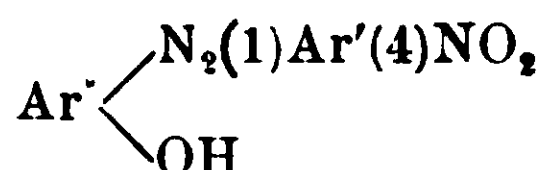
$$\left(Ar''\begin{matrix}\diagup N_2Ar' \\ \diagdown OR\end{matrix}\right).2HNO_3 \twoheadrightarrow Ar''\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown OR\end{matrix} + Ar'-\overset{\overset{\textstyle N}{|||}}{N}-NO_3$$

$$Ar'-\overset{\overset{\textstyle N}{|||}}{N}-NO_3+HAl \twoheadrightarrow Ar'Al+HNO_3+N_2.$$

Poichè però siccome oltre all'alogenoderivato Ar'Al, si riscontrarono in quantità molto minore anche l'idrossiderivato Ar'OH e il nitroderivato $Ar'NO_2$ si deve ammettere che la decomposizione del nitrato di diazonio in presenza della soluzione concentrata dell'acido alogenico caratterizzata dalla sostituzione del diazogruppo coll'atomo di alogeno, di gran lunga prevalente, sia accompagnata dalle de-

composizioni secondarie del nitrato di diazonio con sostituzione del diazogruppo coll'ossidrile o col nitrogruppo, rappresentate dagli schemi seguenti:

$$Ar'-\overset{\overset{\displaystyle N}{|||}}{N}-NO_3 \xrightarrow{+HOH} Ar'-OH+N_2+HNO_3$$

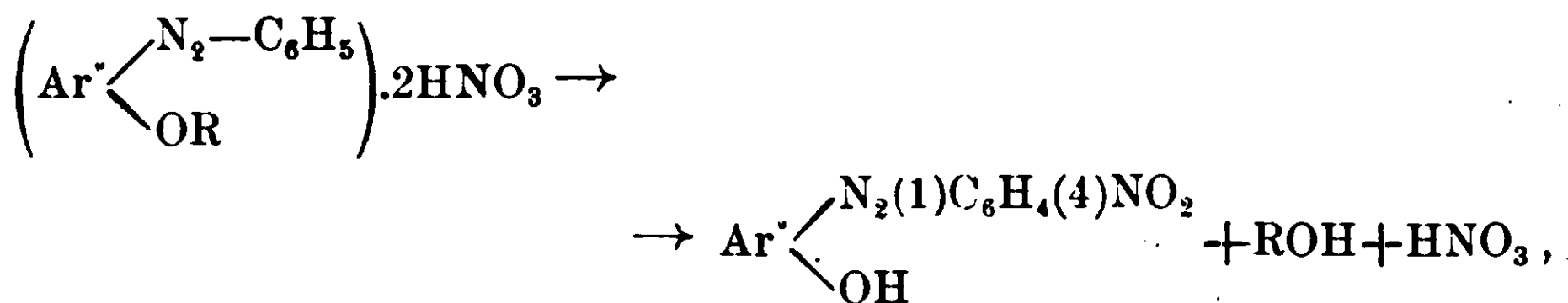
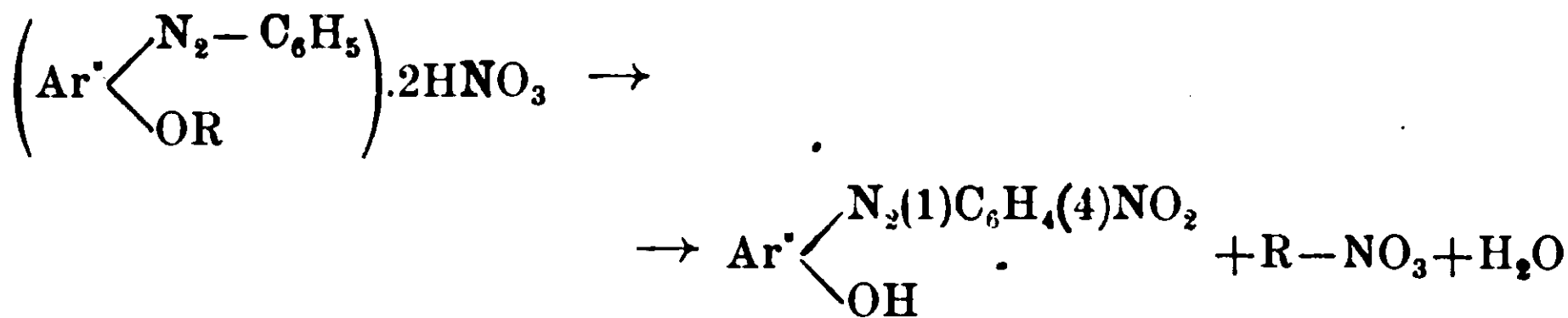
$$2Ar'-\overset{\overset{\displaystyle N}{|||}}{N}-NO_3 \longrightarrow 2Ar'NO_2+2N_2+O_2.$$

Inoltre venne pure notata una nitrazione dell'ossiazocomposto con formazione di un p-nitro-ossiazocomposto della formola generale:

$$Ar''\begin{cases}N_2(1)Ar'(4)NO_2\\OH\end{cases}$$

nei nitrati sottoposti a reazione nei quali la posizione para del nucleo non ossidrilato era libera, nitrazione la cui entità era più o meno grande a seconda della concentrazione della soluzione del nitrato dell'ossiazocomposto eterificato nell'acido alogenico. Per soluzioni diluite la quantità di p-nitro-ossiazocomposto ottenuta era minore. Questa nitrazione può venir rappresentata collo schema seguente:

$$\left(Ar''\begin{cases}N_2-C_6H_5\\OR\end{cases}\right).2HNO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow Ar''\begin{cases}N_2(1)C_6H_4(4)NO_2\\OH\end{cases}+ROH+HNO_3,$$

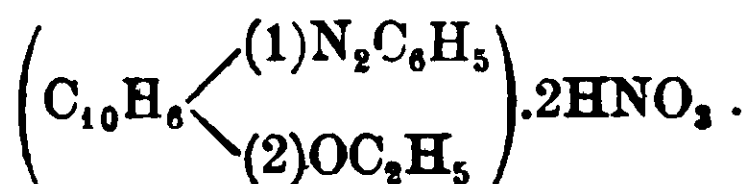
oppure con quest'altro:

$$\left(Ar''\begin{cases}N_2-C_6H_5\\OR\end{cases}\right).2HNO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow Ar''\begin{cases}N_2(1)C_6H_4(4)NO_2\\OH\end{cases}+R-NO_3+H_2O$$

poichè si ottiene sempre il nitroderivato dell'ossiazocomposto non eterificato [1].

[1] Gli eteri degli 1-arilazo-2naftoli vengono facilmente saponificati dagli acidi, mentre sono molto resistenti cogli alcali anche concentrati; ciò è dovuto alla capacità dell'atomo di ossigeno legato all'alchile di addizionare una molecola di acido HAc formando nn sale di ossonio poco stabile coll'aggruppamento:

La formazione dai nitrati degli eteri degli ossiazocomposti studiati degli alogenoderivati aromatici Ar'—Al, contenenti l'atomo di alogeno al posto dell'azogruppo, che è, come è noto, caratteristica dei sali di diazonio, nei quali l'alogeno prende il posto del diazogruppo e pei quali avviene bene soltanto coll'acido iodidrico, mentre cogli acidi cloridrico e bromidrico richiede la presenza dei corrispondenti alogenuri ramosi (reazioni di Sandmeyer), non si può spiegare, e lo stesso si può dire delle reazioni secondarie che conducono all'idrossi- e al nitroderivato, se non ammettendo una primaria diazoscissione di essi nitrati.

### Nitrato dell'etere etilico dell'1-fenilazo-2naftol

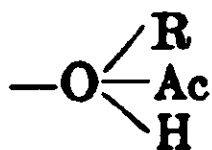
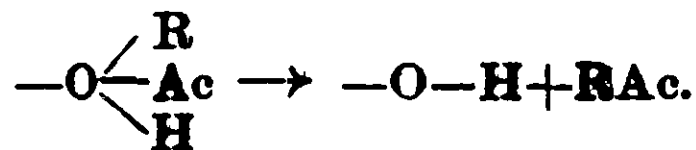
$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N_2C_6H_5\\ \diagdown(2)OC_2H_5\end{matrix}\right).2HNO_3.$$

*Azione dell'acido cloridrico fumante* ($D=1,19$). — Se si trattano 25 gr. di nitrato con circa mezzo litro di acido cloridrico fumante, si ottiene una soluzione colorata intensamente in rosso, che scaldata all'ebollizione per qualche tempo sviluppa azoto e acido cloridrico: se poi tale soluzione si diluisce fortemente e si sottopone a distillazione in corrente di vapor d'acqua, passa col vapore un olio leggermente giallognolo che si mostra costituito in massima parte da clorobenzolo $C_6H_5Cl$ con piccola quantità di nitrobenzolo.

Se si estrae infatti con etere il distillato, dopo averlo alcalinizzato con soluzione di idrossido di sodio, si ottiene dopo distillazione del solvente un liquido rossiccio, che sottoposto a distillazione passa per la maggior parte tra 130° e 135°; quindi il termometro sale sino a 209° e a questa temperatura passa una piccola quantità di nitrobenzolo. La frazione bollente tra 130° e 135° ridistillata fornisce del monoclorobenzolo puro bollente esattamente a 132°.

---

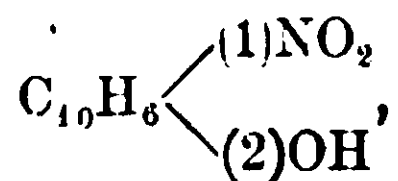
$$-O\begin{matrix}\diagup R\\ -Ac\\ \diagdown H\end{matrix}$$

che ha grande tendenza a decomporsi così:

$$-O\begin{matrix}\diagup R\\ -Ac\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow -O-H+RAc.$$

Potrebbe quindi avvenire qui anche una semplice saponificazione accompagnata da nitrazione.

Le acque alcaline, residue dell'estrazione con etere, contengono un po' di fenolo che si riconosce colle note reazioni.

Proseguendo la prima distillazione con vapor d'acqua passa una sostanza poco volatile, che tosto solidifica e che si riconosce agevolmente per 1-nitro-2naftol:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)NO_2\\(2)OH\end{matrix}\right.,$$

poichè cristallizza dall'alcool in aghi prismatici gialli, fusibili a 103°.

Il residuo non volatile con vapor d'acqua venne trattato dopo filtrazione con alcool, nel quale si sciolse una parte, la quale conteneva, assieme a un po' di 1-fenilazo-2naftol inalterato, l'etere etilico dell'1-nitro-2naftol, fusibile a 104-105°.

Il residuo insolubile in alcool era costituito da 1-p-nitrofenilazo-2naftol, fusibile dopo cristallizzazione dal toluene a 251°.

Per azione della soluzione di acido cloridrico sul nitrato dell'etere etilico dell'1-fenilazo-2naftol debbono perciò essere avvenute le reazioni seguenti:

$$\left(C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)N_2C_6H_5\\(2)OC_2H_5\end{matrix}\right.\right).2HNO_3 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\rightarrow C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)NO_2\\(2)OC_2H_5\end{matrix}\right. + C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle N}{|||}}{N}-NO_3$$

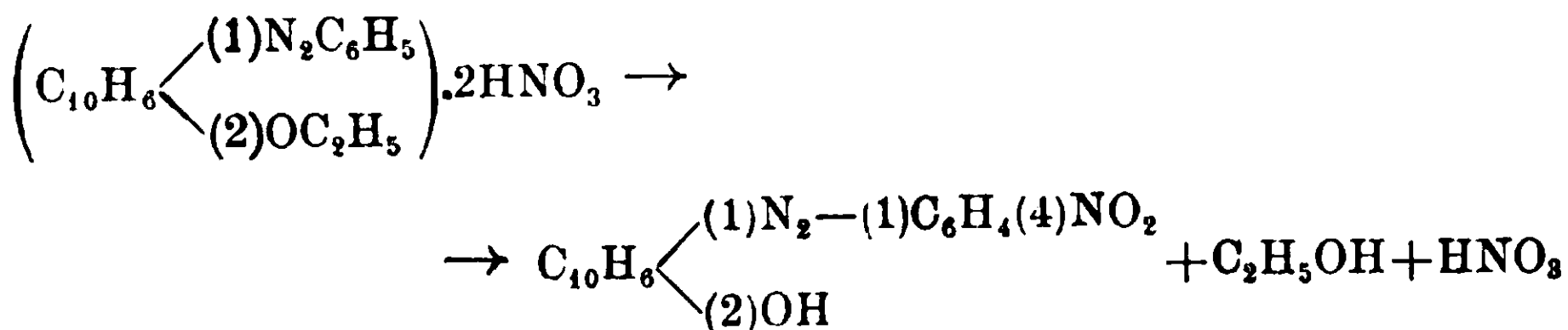
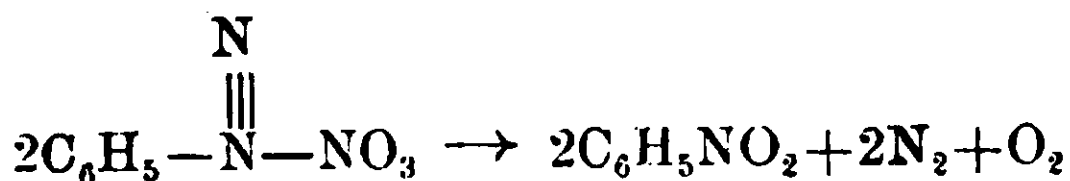
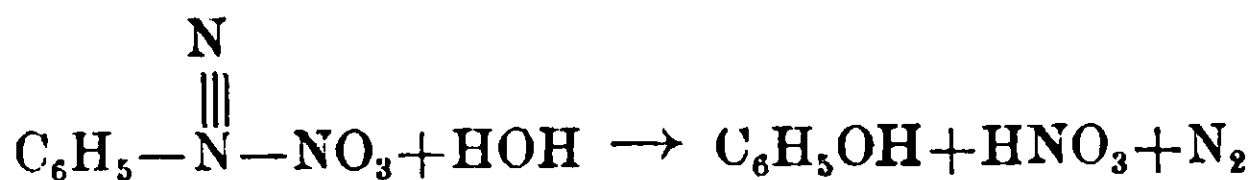
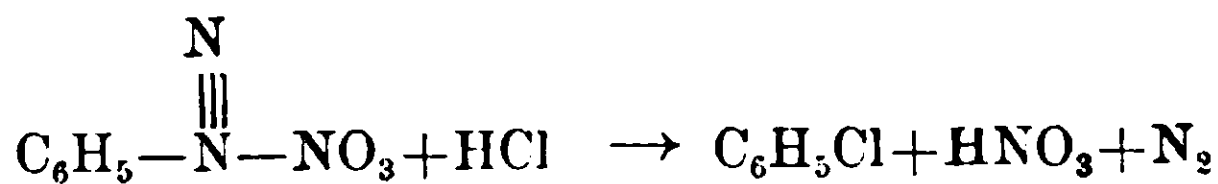
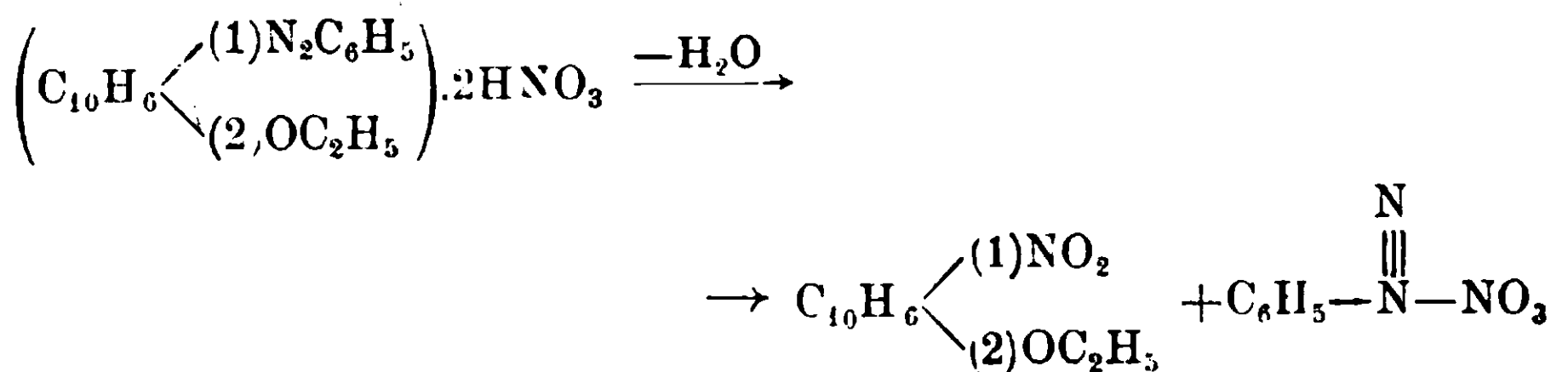
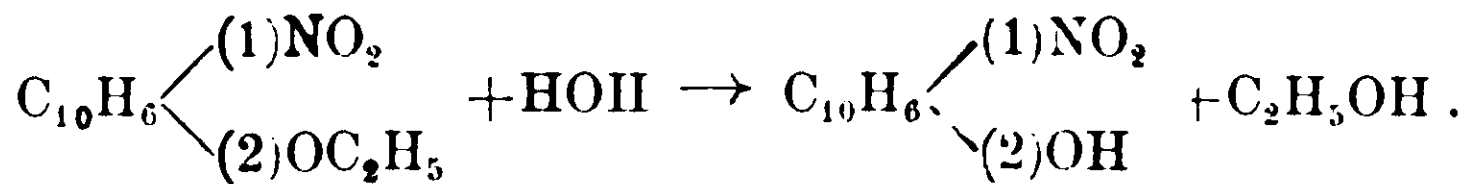
$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle N}{|||}}{N}-NO_3+HCl \rightarrow C_6H_5Cl+HNO_3+N_2$$

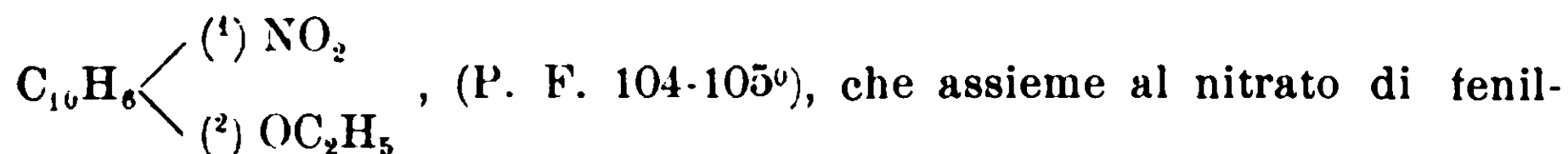
$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle N}{|||}}{N}-NO_3+HOH \rightarrow C_6H_5OH+HNO_3+N_2$$

$$2C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle N}{|||}}{N}-NO_3 \rightarrow 2C_6H_5NO_2+2N_2+O_2$$

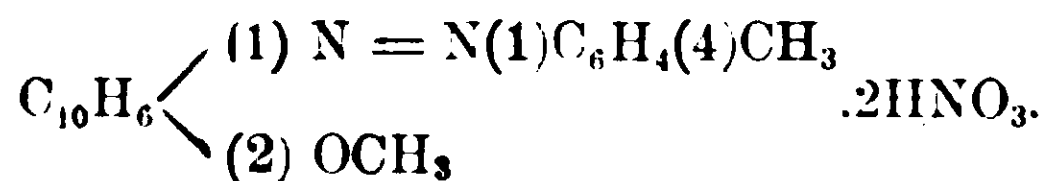
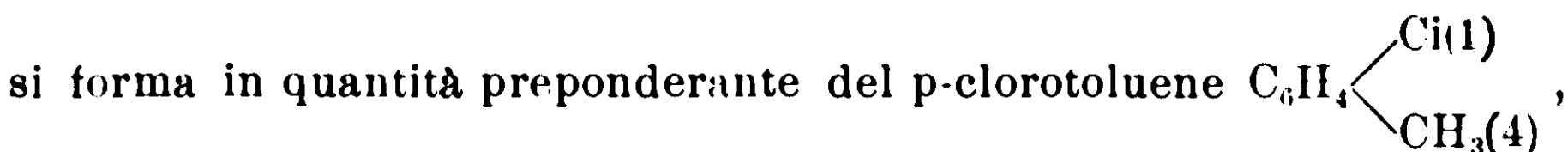
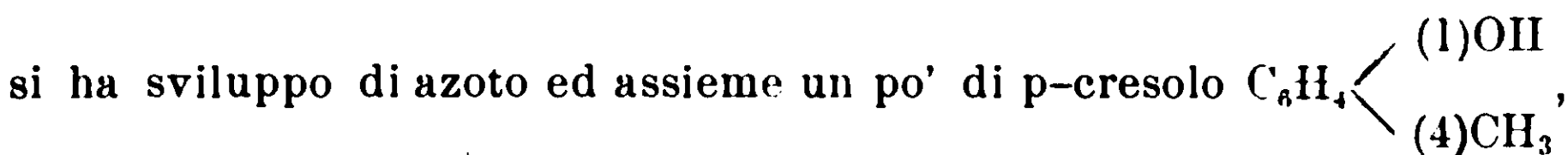
$$\left(C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)N_2C_6H_5\\(2)OC_2H_5\end{matrix}\right.\right).2HNO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)N_2-(1)C_6H_4(4)NO_2\\(2)OH\end{matrix}\right. + C_2H_5OH+HNO_3$$

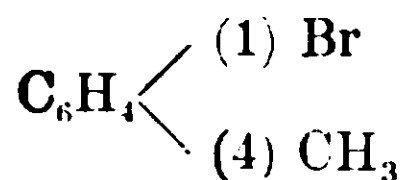
$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)NO_2\\(2)OC_2H_5\end{cases} + HOH \rightarrow C_{10}H_6\begin{cases}(1)NO_2\\(2)OH\end{cases} + C_2H_5OH\,.$$

*Azione dell'acido bromidrico al 46 %* ($D$ = 1,49). — Se si tratta del nitrato dell'etere etilico dell'1-fenilazo-2naftol con circa venti volte il suo peso di soluzione di acido bromidrieo al 48 % nelle stesse condizioni descritte precedentemente a proposito dell'azione dell'acido cloridrico, avviene una reazione analoga e si riesce collo stesso procedimento seguìto prima a isolare del monobromobenzolo $C_6H_5Br$ bollente a 155-156°. Anche in questo caso si notano piccole quantità di fenolo e di nitrobenzolo e si torma dell'1-p-nitrofenilazo-2naftol, che cristallizzato dal toluene fuse a 251°.

Che il monobromobenzolo, il nitrobenzolo e il fenolo siano prodotti provenienti dal nitrato di diazonio originatosi in un primo tempo per diazoscissione del nitrato dell'etere etilico dell'1-fenilazo-2-naftol è dimostrato dalla formazione dell'etere etilico dell'1-nitro-2-naftol $C_{10}H_6\begin{cases}(^1)\ NO_2\\(^2)\ OC_2H_5\end{cases}$, (P. F. 104-105°), che assieme al nitrato di fenil-diazonio è il prodotto normale della diazoscissione del nitrato studiato.

*Azione dell'acido iodidrico.* — Scaldando a bagnomaria nell'acqua bollente del nitrato con soluzione al 40 % di acido solforico satura di ioduro potassico si svolge azoto e si ottiene con buon rendimento del monoiodobenzolo, che bolle dopo distillazione con vapor d'acqua e rettificazione a 188°. Anche in questo caso si formano i prodotti secondari isolati nei casi precedenti.

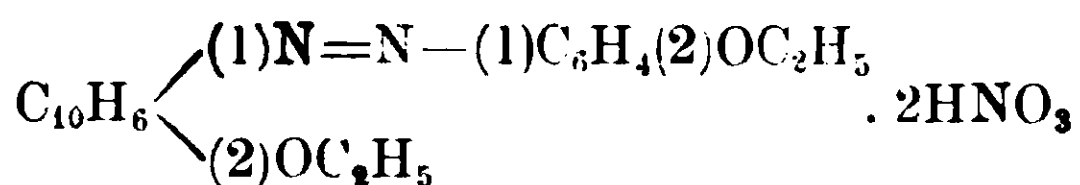
*Nitrato dell'etere metilico dell'1-p-tolilazo-2-naftol.*

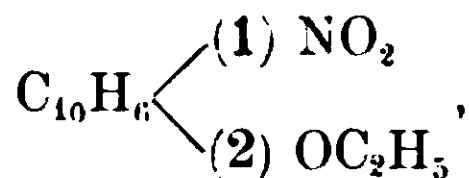
$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ N = N(1)C_6H_4(4)CH_3\\(2)\ OCH_3\end{cases} .2HNO_3.$$

Scaldando all'ebollizione del nitrato dell'etere metilico di questo ossiazocomposto con circa venti volte il suo peso di acido cloridrico si ha sviluppo di azoto ed assieme un po' di p-cresolo $C_6H_4\begin{cases}(1)OH\\(4)CH_3\end{cases}$, si forma in quantità preponderante del p-clorotoluene $C_6H_4\begin{cases}Cl(1)\\CH_3(4)\end{cases}$,

che venne ottenuto distillando con vapor d'acqua il liquido della reazione reso alcalino con soluzione di idrato potassico: l'olio ottenuto venne sottoposto a distillazione, e la frazione bollente a 162-163° si potè solidificare in miscuglio frigorifero. Anche il punto di fusione dei cristalli verso + 7° confermò trattarsi di p clorotoluene.

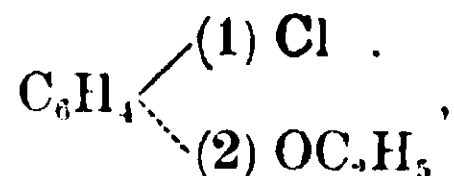
Colla soluzione al 48 % di acido bromidrico si ottenne nelle stesse condizioni il p-bromotoluene:

$$C_6H_4\begin{cases}(1)\ Br\\(4)\ CH_3\end{cases}$$

fusibile a 28° e bollente a 183-184°.

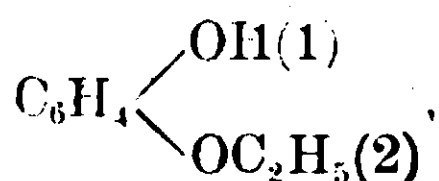
*Nitrato dell'etere etilico dell'1-ofenetilazo 2naftol.*

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N-(1)C_6H_4(2)OC_2H_5\\(2)OC_2H_5\end{cases}.\ 2HNO_3$$

Per ebollizione con circa venti volte il suo peso di soluzione di acido cloridrico fumante questo nitrato reagisce facilmente svolgendo azoto e dando, assieme all'etere etilico dell'1-nitro-2naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ NO_2\\(2)\ OC_2H_5\end{cases},$$

fusibile a 104-105°, che venne isolato e caratterizzato nel modo sopra indicato (a proposito dell'azione dell'acido cloridrico sul nitrato dell'etere etilico dell'1-fenilazo-2naftol), o-clorofenetol

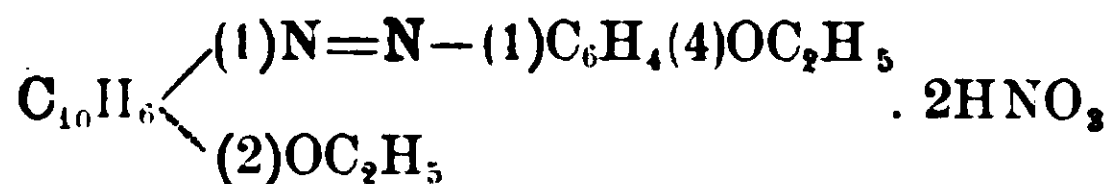
$$C_6H_4\begin{cases}(1)\ Cl\\(2)\ OC_2H_5\end{cases},$$

che venne ottenuto distillando il liquido della reazione reso alcalino con idrato potassico: ridistillato bolliva a 208° secondo i dati di Beilstein e Kurbatow [1].

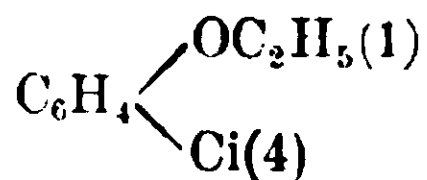
Il liquido alcalino, privato dell'o-clorofenetol, acidificato con acido solforico e ridistillato in corrente di vapore forniva dell'etere monoetilico della pirocatechina

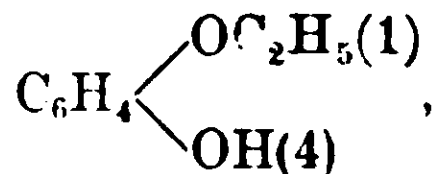
$$C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\OC_2H_5(2)\end{cases},$$

[1] A. *176*, 39 (1875).

bollente tra 214-216° e facilmente solidificabile in ghiaccio fondente. Il residuo della distillazione conteneva anche un po' di 1-o-fenilazo-2naftol.

*Nitrato dell'etere etilico dell'1-p-fenetilazo-2naftol.*

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N-(1)C_6H_4(4)OC_2H_5\\(2)OC_2H_5\end{cases}.\ 2HNO_3$$

Gr. 25 di nitrato vennero trattati con circa 500 gr. di acido cloridrico (D = 1,19) e riscaldati all'ebollizione. La reazione accompagnata da sviluppo di azoto si compie rapidamente: dopo mezz'ora di riscaldamento si neutralizza con soluzione di idrato sodico buona parte dell'acido cloridrico e la soluzione leggermente acida si distilla in corrente di vapor d'acqua. Passa un olio che non solidifica per raffreddamento e che è costituito da una miscela di p-clorofenetol

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5(1)\\Ci(4)\end{cases}$$

e di monoetil-etere dell'idrochinone

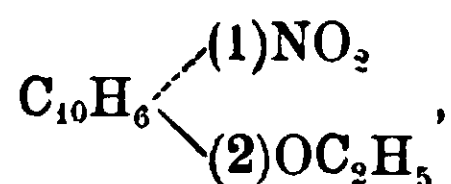
$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5(1)\\OH(4)\end{cases},$$

contenente traccie di 1-nitro-2naftol.

Per separare a caratterizzare tali sostanze si tratta con idrossido di potassio sino a reazione marcatamente alcalina il primo distillato e si distilla nuovamente con vapore che trasporta in soluzione alcalina soltanto il p-clorofenetol, che raffreddato a 0° si rapprende in cristalli fusibili a 20-21°: tale dato, come il punto di ebollizione 211-212° concorda perfettamente coi numeri dati dai chimici che descrissero tale sostanza ([1]).

La soluzione alcalina viene acidificata con acido solforico e distillata nuovamente in corrente di vapore: passa dell'etere monoetilico dell'idrochinone, che cristallizzato dall'acqua è costituito da pagliette bianche fusibili a 66° secondo i dati di Hantzsch (« Journ. fur prakt. Chem. » [2], *22*, 463 [1880]).

([1]) Beilstein e Kurbatow, A. *176*, 31 (1875); Peratoner e Ortoleva, G. *28*, I, 226 (1898).

Il residuo della prima distillazione con vapore contiene oltre a piccole quantità di 1-p-fenetilazo-2naftol formatosi dall'etere per idrolisi, e a poche resine, dell'etere etilico dell'1-nitro-2naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)NO_2\\(2)OC_2H_5\end{cases},$$

fusibile a 104-105°.

Torino, Istituto Chimico della R. Università. Marzo 1916.

---

## Gli ammoniacati dei sali d'argento.

### Nota I di G. BRUNI e G. LEVI.

(Giunta il 2 aprile 1916).

### INTRODUZIONE.

I complessi che molti sali metallici formano coll'ammoniaca hanno una importanza notevole per la chimica inorganica teorica, e quelli ottenuti dai sali di alcuni metalli, come il cobalto, il cromo, il platino, hanno avuto influenza grande sullo sviluppo di alcune teorie moderne come quelle di Werner dei numeri di coordinazione e delle valenze supplementari.

Quantunque gli ammoniacati di alcuni composti di argento siano noti da lungo tempo e la formazione di alcuni di essi sia utilizzata nella chimica analitica, i dati che si hanno sui complessi formati dai sali di questo metallo sono assai incompleti e frammentari. Noi ci siamo proposti di farne uno studio sistematico ed esponiamo in questa Nota i risultati sperimentali ottenuti, rinviando le conclusioni teoriche ad un lavoro ulteriore.

Prima di tutto abbiamo voluto completare il quadro degli ammoniacati dei sali inorganici semplici e quello del principali tipi di sali organici.

## Lavori precedenti.

I lavori un po' ampi e comprensivi sopra questo soggetto sono scarsi. Gli unici complessi che siano stati studiati a fondo, sia dal punto di vista chimico che da quello chimico-fisico sono quelli del nitrato e degli alogenuri.

Per la letteratura assai numerosa su questi ammoniacati rinviamo al trattato di chimica inorganica di Gmelin-Kraut (1914) (voi. V-2 pag. 68-104-112-124-1411-1431-1378).

L'argomento degli ammoniacati d'argento in particolare è stato trattato in alcune Note [1] da Reychler il quale ha preparato diversi di questi complessi e ne ha studiato le condizioni di formazione.

Alcuni dati interessanti si trovano compresi nel lavoro di Peters [2] riguardante gli ammoniacati in generale studiati col metodo dell'assorbimento nell'eudiometro di Ley.

I lavori staccati riferentisi ai singoli sali sono citati nella parte speciale.

## PARTE SPERIMENTALE.

Il metodo da noi impiegato più frequentemente è quello dell'assorbimento dell'ammoniaca gassosa e secca a diverse temperature da parte del sale secco e della successiva analisi del prodotto ottenuto. Il dispositivo sperimentale impiegato è il seguente: l'ammoniaca gassosa proveniente da una bomba che la contiene liquefatta, dopo essersi essiccata attraversando due torri a calce sodata, passa per un tubo di vetro (riparato dalla luce con carta nera) nel quale si trova una navicella col sale d'argento pesato. Questo tubo di vetro era collocato in una cassetta di legno, colle pareti più lunghe di vetro, nella quale si può introdurre acqua, ghiaccio od un miscuglio frigorifero. Data la piccola conduttività termica del legno e del vetro si può conservare per parecchie ore il tubo a temperatura praticamente costante anche a — 25° senza alcuna difficoltà. L'ammoniaca in eccesso, dopo essere passata per un tubo ad U contenente calce sodata, veniva fatta sfuggire. La durata dell'esperienza variava da sale a sale; il tempo necessario per raggiungere la saturazione

(1) Ber., *16*, 2425 (1883); *17*, 47 e 2263 (1884).
(2) Z. f. anorg. Ch., *77*, 153 (1912).

era nel maggior numero dei casi inferiore a 24 ore. Solo per alcuni sali, per i quali questo tempo era molto più lungo, abbiamo indicato la durata dell'esperienza.

Quando si facevano le determinazioni a bassa temperatura il sale si saturava prima con ammmoniaca alla temperatura ambiente e poi teneva da 6 a 10 ore in miscuglio frigorifero. Il miscuglio impiegato è formato da ghiaccio (gr. 1000), nitrato sodico (gr. 550), cloruro ammonico (gr. 250) [1] che permette di raggiungere una temperatura minima di — 31°.

Per la determinazione dell'ammoniaca la navicella estratta dal tubo veniva rapidamente introdotta in una bevuta e l'ammoniaca distillata con potassa e raccolta in $H_2SO_4$ $N/_{10}$. Solo per i seguenti sali di acidi forti la titolazione fu eseguita sull'ammoniacato direttamente sciolto in acqua: fluoruro, clorato, perclorato, bromato, iodato, solfato e seleniato.

In alcuni casi invece la preparazione fu fatta per precipitazione della soluzione ammoniacale-alcoolica del sale con etere, oppure per evaporazione della soluzione ammoniacale acquosa. I dettagli sono descritti caso per caso.

## I. — Ammoniacati di composti d'argento inorganici.

### 1. *Ossido d'argento.*

Lo studio degli ossidi d'argento ammoniacali ottenuti per via umida è vasto (V, Gmelin-Kraut V, 2, 1914, pag. 49 e 1362).

Noi ci siamo occupati dell'azione dell'ammoniaca secca sull'ossido d'argento seccato a 105° ed abbiamo ottenuto, come risulta dalle sottoindicate analisi un prodotto avente approssimativamente la formula $Ag_2O\ 2NH_3$. Assorbendo l'ammoniaca l'ossido d'argento non muta di aspetto; notiamo anche che l'assorbimento è lento e il composto assai labile.

[1] Mazzotto. Atti Ist. Lombardo (II), *23*, 42 (1891).

| | $Ag_2O$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $Ag_2O.2NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| — 20° | 0,6348 | cc. 50,4 | 11,91 | 12,81 |
| + 10° | 0,4516 | » 34,0 | 11,37 | |

2. *Solfuro di argento.*

Il solfuro d'argento precipitato di fresco, lavato e seccato a 125° non assorbe l'ammoniaca secca nemmeno in tracce, anche raffreddato a — 25°.

3. *Fluoruro di argento.*

Non è noto nessun fluoruro di argento ammoniacale; non abbiamo che la vaga indicazione di Gore [1] il quale dice che il fluoruro di argento secco assorbe 844 voi. di ammoniaca. Poichè però è praticamente assai difficile procurarsi del fluoruro di argento secco e puro dato che il sale biidrato perde per essiccazione nel vuoto oltre che acqua anche un po' di acido fluoridrico, così abbiamo creduto più opportuno di studiare il sale biidrato. Questo si scioglie facilmente in ammoniaca alcoolica (alcool a 99,5 %) e la soluzione alcoolica precipita con etere una sostanza bianca cristallina solubilissima in acqua, deliquescente e che alla luce diviene lentamente violacea.

Data la grande facilità di idratazione del fluoruro di argento sospettammo che il composto ottenuto potesse essere idrato e per accertarcene ne riscaldammo direttamente circa 0,5 gr. in nn tubo da saggio; si ebbe una violentissima esplosione e la provetta fu ridotta in minuti frammenti. Dato da ciò l'impossibilità di determinare direttamente l'acqua si eseguì su di una quantità determinata di sostanza la titolazione diretta dell'ammoniaca e nella stessa soluzione fu poi determinato l'argento come AgCl. I risultati di tre analisi sono:

(1) Lond. Roy. Soc. Proc., *18*, 157 (1870).

| | Sostanza impiegata | $NH_3$ | AgCl |
|---|---|---|---|
| I | gr. 0,7255 | gr. 0,1243 | gr. 0,5045 |
| II | » 1,2392 | » 0,2120 | » 0,8652 |
| III | » 1,4801 | » 0,2520 | » 1,0352 |

Nella prima analisi si lavò il precipitato con etere acquoso, nella seconda con etere anidro; in entrambi i casi l'ammoniaca alcoolica fu impiegata in eccesso, nella terza analisi fu invece impiegata nella quantità strettamente necessaria per disciogliere il fluoruro. Da questi risultati si calcolano le seguenti percentuali:

| % | I | II | III | Calcolato per $AgF.2NH_3.2H_2O$ | Calcolato per $2AgF.4NH_3.5H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| AgF | 61,55 | 61,81 | 61,90 | 64,42 | 61,56 |
| $NH_3$ | 17.13 | 17,11 | 17,03 | 17,29 | 16,54 |
| $H_2O$ | 21,32 | 21,08 | 21,07 | 18,29 | 21,87 |

Da cui risulta che i rapporti centesimali non corrispondono bene nè all'una nè all'altra formula; il rapporto fra argento e ammoniaca è però assai di poco inferiore a quello 1:2.

### 4. *Cloruro di argento.*

Sono ben conosciuti i seguenti composti:

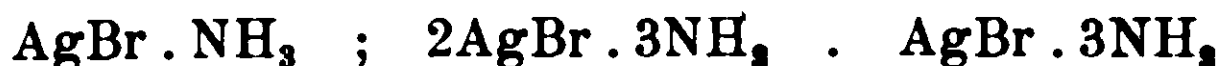
$2AgCl.3NH_3$ ; $AgCl.2NH_3$ ; $AgCl.3NH_3$

Il primo si ottiene per azione dell'ammoniaca secca sul cloruro d'argento alla temperatura ordinaria; il terzo in condizioni analoghe, ma operando a 0°. Il secondo invece si forma scaldando il cloruro d'argento con ammoniaca acquosa a 100° in tubo chiuso. Essendo

questi sali ben studiati non abbiamo creduto necessario occuparcene ulteriormente. Letteratura complessa (v. Gmelin-Kraut, V. 2 (1914) pag. 104-105 e 1411).

5. *Bromuro di argento.*

L'azione dell'ammoniaca secca sul bromuro d'argento a differenti temperature dà luogo alla formazione dei seguenti composti:

$AgBr . NH_3$ ; $2AgBr . 3NH_3$ . $AgBr . 3NH_3$

W. Peters ha segnalato la formazione del composto $2AgBr.5NH_3$ nell'eudiometro di Ley. Letteratura (v. Gmelin-Kraut, V. 2 (1914) pag. 112-113 e 1431).

6. *Ioduro di argento.*

Sono noti i seguenti composti:

$AgI . ^1/_2 NH_3$ ; $AgI . NH_3$ ; $AgI . 2NH_3$

Il primo è stato ottenuto da Peters nell'eudiometro di Ley; il secondo si forma per azione deil'ammoniaca secca sul sale raffreddato a $-20^0$, il terzo per riscaldamento dell'ioduro d'argento con ammoniaca acquosa a $100^0$ in tubo chiuso. Letteratura (v. Gmelin, come sopra, pag. 124 e 1441).

Anche dei bromuri e ioduri di argento ammoniacali non abbiamo creduto necessario occuparci.

7. *Clorito di argento.*

Sono noti i tre composti.

$AgClO_2 . NH_3$ ; $AgClO_2 . 2NH_3$ ; $AgClO_2 . 3NH_3$

che furono preparati da noi e già descritti in altro lavoro [1].

8. *Clorato di argento.*

Era noto il composto $AgClO_3 . 2NH_3$ ottenuto da Wachter [2] per evaporazione della soluzione ammoniacale di clorato d'argento. Nella nota or ora citata noi abbiamo fatto notare la mancanza del complesso con 3 mol. $NH_3$, come si ha pei cloriti, nitriti e nitrati. Abbiamo cercato di prepararlo trattando il clorato d'argento con ammoniaca secca, che ci ha difatti condotto al risultato preveduto.

[1] Gazz. chim. ital., *45* (2) 161 (1915).
[2] J. f. prakt. Chem., *30*, 330 (1843).

$AgClO_3 . 3NH_3$. Il clorato d'argento seccato a 125° fu saturato con ammoniaca secca alla temperatura di 15°; l'ammoniaca venne determinata per titolazione diretta; non si può determinarla per distillazione perchè l'idrato potassico precipita dal composto dell'argento fulminante che esplode violentemente anche in seno al liquido, analogamente a quanto riscontrò Wachter pel composto $AgClO_3 . 2NH_3$. All'analisi risultò:

| $AgClO_3$ | cc. $H_2SO_4 N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgClO_3.3NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,4118 | 64,5 | 21,05 | 21,08 |
| » 0,4358 | 66,9 | 20,86 | |

9. — *Perclorato di argento*

Mitscherlich aveva segnalato la formazione di un composto cristallino per evaporazione di una soluzione ammoniacale di perclorato d'argento, ma non ne determinò la composizione quantitativa. Scagliarini e Marangoni (1) per unione di una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale con una di perclorato sodico ottennero un precipitato cristallino a cui essi attribuirono la formula $AgClO_4.2NH_3.H_2O$. Noi possiamo confermare questo risultato per ciò che riguarda il rapporto fra perclorato e ammoniaca ma non per la presenza di acqua, poichè in tutte le condizioni da noi sperimentate. lo abbiamo trovato anidro secondo la formula: $AgClO_4.2NH_3$.

Abbiamo inoltre provato l'azione dell'ammoniaca secca sul perclorato d'argento che conduce al composto $AgClO_4.3NH_3$.

$AgClO_4.2NH_3$. Abbiamo preparato questo composto sia col metodo di S. e M., sia nel seguente modo che ci pare preferibile; si scioglie dell'ossido d'argento in una soluzione al 20 % di acido perclorico; si satura la soluzione con ammoniaca gassosa. Il liquido si riscalda e per raffreddamento si separa il composto cristallino. Questo, sia essiccato su potassa caustica, sia semplicemente asciugato

(1) Gazz. Chim. *45* (I), 42 (1915).

fra carta, mostra la stessa composizione corrispondente alla formula sopraindicata.

| Sostanza impiegata | AgCl pesato | % Ag trovato | Calcolato per $AgClO_4.2NH_3$ | Calcolato per $AgClO_4$ $2NH_3 . H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| gr. 0,8541 | gr. 0,5048 | 44,48 | 44,69 | 41,59 |
| » 0,6673 | » 0,3969 | 44,77 | | |
| » 0,6884 | » 0,4079 | 44,60 | | |

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgClO_4.2NH_3$ | Calcolato per $AgCiO_4$ $2NH_3 . H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| gr. 0,8541 | 71,0 | 14,16 | 14,11 | 13,13 |
| » 0,6673 | 55,5 | 14,17 | | |
| » 0,6884 | 56,5 | 13 98 | | |
| » 0,8294 | 69,1 | 14,19 | | |
| » 0,4121 | 33,9 | 14,00 | | |

$AgClO_4.3NH_3$. Si ottiene per azione dell' ammoniaca secca a 15° sul perclorato d'argento (seccato a 150°); è molto sensibile alla luce.

| $AgClO_4$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgClO_4 . 3NH_3$ |
|---|---|---|---|
| 0,3685 | 53,0 | 19,67 | 19,77 |
| 0,3884 | 55,4 | 19,55 | |

10. *Perclorato di argento e monometilammina*

$AgClO_4.2NH_2CH_3$. Avendo tentato di preparare per evaporazione delle soluzioni acquose di clorito, clorato e perclorato d'argento in monometilammina i corrispondenti composti di addizione, si ottenne pei primi due sali completa scomposizione, per il perclorato invece. pur avendosi leggera scomposizione, si potè isolare in grossi cristalli trasparenti un composto che all'analisi diede il seguente risultato:

| Sostanza impiegata | $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_2CH_3$ trovato | Calcolato per $AgClO_4.2NH_2CH_3$ |
|---|---|---|---|
| 0,2723 | 20,2 | 23,03 | 23,05 |
| 0,3543 | 26,5 | 23,23 | |

Riscaldato bruscamente fonde e s'infiamma con debole esplosione; trattato con acqua dà deposito bruno.

11. *Bromato di argento.*

E' noto il composto $AgBrO_3.2NH_3$ ottenuto da Rammelsberg [1] per evaporazione di una soluzione ammoniacale di bromato d'argento. Noi abbiamo studiato l'azione dell'ammoniaca secca sul bromato d'argento a 15° e — 20°.

$AgBrO_3 . 2NH_3$. L'ammoniaca secca a 15° dà luogo alla formazione dello stesso composto ottenuto da Rammelsberg, come risulta dalle seguenti analisi:

| $AgBrO_3$ | $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgBrO_3 . 2NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,4914 | 41,8 | 12,65 | 12,63 |
| » 0,5632 | 47,5 | 12.56 | |

[1] gg. Ann. *52*, 94 (1841).

$AgBrO_3 . 3NH_3$. L'ammoniaca secca a — 20° dà luogo alla formazione di questo complesso come risulta dalle seguenti analisi:

| $AgBrO_3$ | $H_2SO_4 N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgBrO_3 . 3NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,9754 | 125,0 | 17,91 | 17,81 |
| » 0,4213 | 54,0 | 17,90 | |

12. *Iodato di argento.*

$AgIO_3 . 2NH_3$. Questo ammoniacato fu ottenuto la prima volta da A. Ditte [1] per azione dell'ammoniaca secca sull'iodato d'argento. Egli riuscì anche a preparare un ammoniacato per evaporazione della soluzione ammoniacale di iodato d' argento in essiccatore su potassa caustica e attribuì al suo prodotto cristallino la formula: $4AgIO_3 . 6NH_3 . 3H_2O$. Più tardi Rosenheim e Liebknecht [2] senza conoscere il lavoro di Ditte [3], ripeterono l'esperienza in modo analogo, ma trovarono per l'ammoniacato la formula $AgIO_3 . 2NH_3$.

Noi in presenza di questa discordanza, abbiamo voluto ripetere la preparazione, operando in modo del tutto simile. Le analisi da noi eseguite confermano i risultati di Rosenheim e Liebknecht, ossia il composto che si forma in soluzione acquosa è identico a quello che si ha per assorbimento gassoso:

| Sostanza impiegata | AgI pesato | % Ag trovato | Calcolato per $AgIO_3 . 2NH_3$ | Calcolato per $4AgIO_3$ $6NH_3 . 3H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| gr. 0,9529 | gr. 0,7033 | 33,91 | 34,05 | 33,52 |

(1) Ann. Chim. Phys. (6) *21*, 145 (1890).
(2) Lieb. Ann. *308*, 52 (1899).
(3) E' assai singolare che la memoria francese di Ditte non si trova citata nel trattato francese di Moissan (V pag. 551) e lo è invece in quello tedesco di Gmolin-Kraut (V-2 pag. 125); al contrario la memoria tedesca di Rosenheim e Liebknecht è citata nel Moissan e non nel Gmelin-Kraut.

| Sostanza impiegata | cc.$H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgIO_3.2NH_3$ | Calcolato per $4AgIO_3$ $6NH_3.2H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| gr. 0,6538 | 39,5 | 10,29 | 10,75 | 7,94 |
| » 0,9529 | 57,4 | 10,26 | | |

Noi abbiamo poi sottoposto l'iodato d'argento all'azione dell'ammoniaca a — 20° in condizioni identiche al bromato ed abbiamo ottenuto lo stesso composto come risulta dalla seguente analisi :

| $AgIO_3$ | $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgIO_3 . 2NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,4880 | 33,9 | 10,58 | 10,75 |

Contrariamente a quanto si verifica per il bromato, l'iodato di argento non fissa quindi più di due molecole di ammoniaca per atomo d'argento nemmeno a — 20°.

13. — *Permanganato di argento.*

Era noto il composto $AgMnO_4 . 2NH_3$ ottenuto da Klobb [1].

Noi abbiamo confermato questo risultato ed inoltre abbiamo studiato il composto che si forma per azione dell'ammoniaca secca sul permanganato d'argento.

$AgMnO_4 . 2NH_3$ Klobb ottenne questo composto cristallino per precipitazione di una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento con permanganato potassico. Scagliarini e Marangoni [2] lo ripreparono e gli attribuirono la formula idrata $AgMnO_4 . 2NH_3 . H_2O$.

(1) C. R. *103*. 384 (1886).
(2) Loc. cit.

Noi abbiamo ripetuto le esperienze e possiamo confermare i risultati di Klobb, avendo sempre ottenuto un prodotto anidro. Il prodotto, come trovò già Klobb, è instabile e fortemente esplosivo per percussione. Noi abbiamo ottenuto deflagrazioni già triturando leggermente il prodotto secco in un mortaio di porcellana. Per analizzare gli ammoniacati del permanganato d'argento è necessario ridurre previamente il sale ciò che noi facemmo con acqua ossigenata per le determinazioni d'argento e con alluminio e acido solforico per quelle d'ammoniaca.

| Sostanza impiegata | AgCl pesato | °/₀ Ag trovato | Calcolato per $AgMnO_4$ $2NH_3$ | Calcolato per $AgMnO_4$ $2NH_3 . H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| gr. 0,5442 | gr. 0,2993 | 41 39 | 41,35 | 38,68 |
| » 0,5524 | » 0,3025 | 41,21 | | |

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | °/₀ $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgMnO_4$ $2NH_3$ | Calcolato per $AgMnO_4$ $2NH_3 . H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| gs. 0,7474 | 56,1 | 12,78 | 13,06 | 12,21 |

$AgMnO_4 . 3NH_3$. Il permanganato d'argento assorbe lentamente l'ammoniaca secca alla temperatura di 10° dando luogo alla formazione di questo composto. Dopo 48 ore la saturazione non era ancora completa; era invece raggiunta dopo 72 ore.

| | $AgMnO_4$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | °/₀ $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgMnO_4 . 3NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 48 ore | gr. 0,4082 | 50,2 | 17,32 | 18,38 |
| 72 ore | » 0,4145 | 54,9 | 18,40 | |

14. — *Solfito di argento.*

Non era noto nessun ammoniacato di questo sale; noi abbiamo studiato l'azione dell'ammoniaca secca sul solfito d'argento a 15° e a — 24°; in entrambi i casi si ottiene lo stesso composto. Data l'alterabilità delle soluzioni ammoniacali di solfito d'argento non abbiamo potuto ottenere un composto puro per evaporazione di tali soluzioni.

$Ag_2SO_3 . 4NH_3$. Il risultato delle seguenti analisi indica la formazione di questo composto facilmente dissociabile e solubile in acqua; dalla soluzione acquosa per neutralizzazione dell'ammoniaca si precipita il solfito d'argento.

| | $Ag_2SO_3$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $Ag_2SO_3 . 4NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| + 15° | gr. 0,5122 | 70,3 | 18,94 | 18,72 |
| + 15° | » 0,3552 | 48,1 | 18,74 | |
| — 25° | » 0,6108 | 84,7 | 19,10 | |

15. — *Solfato di argento.*

Per raffreddamento di una soluzione ammoniacale di solfato di argento si ottiene il composto $Ag_2SO_4 . 4NH_3$. Letteratura complessa (v. Gmelin-Kraut, V-2 p. 84). Rose (¹) ha segnalato la formazione del composto $Ag_2SO_4 . 2NH_3$ per azione dell'ammoniaca secca sul solfato d'argento alla temperatura ambiente. Abbiamo voluto verificare l'esattezza di tale indicazione ma, come risulta dalle analisi sotto riferite, l'azione dell'ammoniaca secca sul solfato d'argento ci condusse sempre alla formazione del composto $Ag_2SO_4 . 4NH_3$; riteniamo quindi che almeno a temperatura ordinaria il composto descritto da Rose non si formi in queste condizioni.

Le prime tre analisi riguardano il sale ottenuto operando a 15° la quarta a — 15° e la quinta a — 25°.

(¹) Pogg. Ann. 20, 153 (1830).

| | $Ag_2SO_4$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | % $NH_3$ calcolato per $Ag_2SO_4 . 4NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| I | gr. 0,5525 | 72.1 | 18.18 | 17,93 |
| II | » 0,5418 | 70,1 | 18,10 | |
| III | » 0,7244 | 93,4 | 18,00 | |
| IV | » 0,7143 | 92,8 | 18,11 | |
| V | » 0,9759 | 128,5 | 18,31 | |

In tutti e cinque i casi non si è formato adunque che il composto $Ag_2SO_4 . 4NH_3$. Notiamo che assorbendo l'ammoniaca il solfato d'argento si gonfia in modo assai considerevole.

### 16. *Ditionato di argento.*

Per raffreddamento di una soluzione ammoniacale di ditionato d'argento Heeren ([1]) e Rammelsberg ([2]) hanno preparato il composto $Ag_2S_2O_6.2H_2O.4NH_3$.

### 17. *Selenito di argento*

Per evaporazione di una soluzione ammoniacale di selenito di argento Boutzoureano ([3]) ha preparato il composto $Ag_2SeO_3.NH_3$.

$Ag_2SeO_3.4NH_3$. Noi abbiamo studiato l'azione dell'ammoniaca secca sul selenito d'argento finamente polverizzato alla temperatura di 15°. Il selenito d'argento assorbe lentamente 4 molecole di ammoniaca; il composto ottenuto è estremamente instabile e in pochi minuti perde la totalità dell'ammoniaca.

([1]) Pogg. Ann. 7, 191 (1826).
([2]) Pogg. Ann, *58*, 298 (1843).
([3]) Ann. Chim. Phys. (6) *18*, 347 (1889)

| | $Ag_2SeO_3$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | % $NH_3$ calcolato per $Ag_2SeO_3.4NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 36 ore | gr. 0,2329 | 24,5 | 15,19 | 16,57 |
| 48 » | » 0,2501 | 28,1 | 16.06 | |
| 84 » | » 0,4265 | 48,5 | 16,23 | |

18. *Seleniato di argento*

E' noto il composto $Ag_2SeO_4 . 4NH_3$ preparato da Mitscherlich [1] per evaporazione della soluzione ammoniacale di seleniato d'argento. Abbiamo ottenuto lo stesso sale per azione dell'ammoniaca secca sul seleniato d'argento.

| $Ag_2SeO_4$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | % $NH_3$ calcol. per $Ag_2SeO_4 . 4NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0 6081 | 69,0 | 16,11 | 15,95 |
| » 0,7214 | 81,9 | 16,15 | |

19. *Cromato, molibdato e wolframato di argento.*

Sono noti i tre composti:

$Ag_2CrO_4 . 4NH_3$ ; $Ag_2MoO_4 . 4NH_3$ . $Ag_2WO_4 . 4NH_3$

che si ottengono sia per evaporazione delle soluzioni ammoniacali dei rispettivi sali, sia per azione dell'ammoniaca secca (v. Gmelin-Kraut, V-2 (1914) pag. 188-191-193).

20. *Nitrito di argento.*

Sono noti i tre composti:

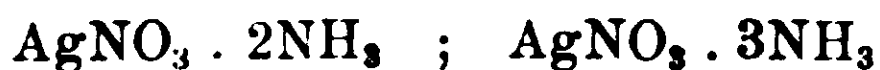
$AgNO_2 . NH_3$ ; $AgNO_2 . 2NH_3$ ; $AgNO_2 . 3NH_3$

preparati da Reychler [2].

[1] Pogg. Ann. *12*, 141 (1828).
[2] Ber., *16*, 2425 (1883).

### 21. *Nitrato di argento.*

Sono conosciuti:

$AgNO_3 . 2NH_3$ ; $AgNO_3 . 3NH_3$

Letteratura complessa (v. Gmelin-Kraut, V-2 (1914) pag. 68-69 e 1378).

Reychler [1] aveva descritto anche il composto $AgNO_3 . NH_3$. Più tardi Kuriloff [2] dimostrò che esso non è che un miscuglio di $AgNO_3$ e di $AgNO_3 . 2NH_3$ Lo stesso Reychler [3] convenne in questa conclusione.

### 22. *Fosfato di argento.*

Widmann [4] ha preparato il composto $Ag_3PO_4 . 4NH_3$ per evaporazione in atmosfera di ammoniaca di una soluzione ammoniacale di fosfato d'argento. Reychler [5] ha trovato che l'azione dell'ammoniaca secca non conduce alla formazione di un composto definito.

Non abbiamo ripetuto l'esperienza e possiamo confermare i risultati di Reychler.

La quantità assorbita oscilla sempre fra 3 e 4 molecole, e ciò anche operando a $-15^0$.

### 23. *Arsenito di argento.*

Il sale $Ag_4As_2O_5 . 4NH_3$ ottenuto da Girard [6] per precipitazione di una soluzione ammoniacale di arsenito d'argento con alcool deriva da un arsenito d'argento acido perchè, come è stato indicato da J. R. Santos [7] e come noi possiamo confermare, l'arsenito triargentico è insolubile in ammoniaca. L'ammoniaca secca non viene fissata da questo nemmeno in piccola quantità, anche operando a $-15^0$.

(1) Ber., *16*, 990 (1883).
(2) J. Soc. Ph. Ch. russe, *34*, 843 (1902).
(3) J. de Chimie Physique, *1*, 345 (1903).
(4) Ber. D. Chem. Gesell., *17*, 2284 (1884).
(5) Ber., *17*, 1840 (1884).
(6) C. R., *34*, 918 (1852).
(7) Jahresb. f. Chem., 415 (1858).

24. *Arseniato di argento.*

Il sale $Ag_3AsO_4 . 4NH_3$ è stato ottenuto da Widmann [1] per evaporazione di una soluzione ammoniacale dell'arseniato d'argento ed anche per azione dell'ammoniaca secca secondo quanto è riferito nel Moissan V, pag. 577. Però dobbiamo notare che nella memoria dell'autore quest'ultimo metodo non è esplicitamente indicato; solo è detto prima della descrizione dei tre composti molibdato, wolframato e arseniato d'argento ammoniacali che « les sels suivants on« été obtenus par dissolution des sels d'argent dans un excés d'am« moniaque et cristallisation de ces solutions au-dessus d'un mé« lange de chaux vive et de sei ammoniac, ou en saturant les sels « par du gas ammoniac ».

Noi abbiamo riscontrato che l'azione dell'ammoniaca secca sull'arseniato triargentico seccato a 120° è perfettamente analoga a quella sul fosfato; che non si ottiene cioè un composto definito nemmeno operando a — 15°. La quantità di ammoniaca assorbita fu sempre inferiore al 5 %.

25. *Carbonato di argento.*

È noto il composto $Ag_2CO_3 . 4NH_3$ preparato da Kern [2] precipitando con alcool assoluto la soluzione ammoniacale di carbonato d'argento. Noi abbiamo constatato che l'azione dell'ammoniaca secca sul carbonato cristallino (preparato secondo Vogel [3] per azione dell'anidride carbonica sulla soluzione ammoniacale di nitrato d'argento) è assai lenta, e anche a — 15° non conduce alla formazione di un composto definito. La quantità di ammoniaca fissata fu sempre inferiore al 5 %.

26. *Cianuro di argento.*

Il composto $AgCN . NH_3$ è stato ottenuto da Liebig e Redtenbacher [4] per raffreddamento di una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento addizionata di acido cianidrico.

(1) Bui. Soc. Chim. (2), *20*, 64 (1873).
(2) Chem. N., *31*, 281 (1875).
(3) Monatsb. Preuss Akad., 545 (1862).
(4) Lieb. Ann., *38*, 129 (1841).

L'azione dell'ammoniaca secca, anche a — 20°, sul cianuro d'argento secco di recente precipitato, conduce alla formazione dello stesso composto come risulta dalla seguente analisi :

| AgCN | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per AgCN . $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,5619 | 41,8 | 11,25 | 11,31 |

27. *Solfocianato di argento.*

Sono noti i due composti $AgSCN.NH_3$ e $AgSCN.2NH_3$. Il primo [1] si ottiene per precipitazione di una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento con solfocianato potassico od anche per evaporazione della soluzione ammoniacale di solfocianato d'argento ; il secondo è stato ottenuto da Peters [2] nell'eudiometro di Ley.

28. *Cianato di argento.*

Peters ha ottenuto nell'eudiometro di Ley a 25° il composto AgCNO . $NH_3$. Facendo agire l'ammoniaca secca a 10° sul cianuro d'argento, seccato nel vuoto, abbiamo ottenuto il composto AgCNO . . $2NH_3$.

L'ammoniaca venne determinata per distillazione con idrato potassico in eccesso: si deve quindi osservare che l'azoto del cianato si svolge totalmente come ammoniaca e di ciò naturalmente va tenuto conto nello stabilire la percentuale in ammoniaca.

| AgCNO | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato [3] | Calcolato per AgCNO . $2NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,2891 | 56,1 | 17,82 | 18,52 |
| » 0.3577 | 72,2 | 18,70 | |

[1] Gintl. Ber. Wien. Akad., *60,* 474 (1869) e Weith Z. f. Chem., 881 (1869).
[2] Loc. cit.
[3] Si indica in questa colonna la quantità di ammoniaca che si calcola sottraendo da quella effettivamente distillata, la porzione che si forma dall'azoto cianico.

### 11. Ammoniacati di sali d'argento di acidi organici.

Abbiamo studiato il comportamento di sali d'argento di acidi di diversa basicità, fino a quello di un acido esabasico come il mellitico. Inoltre abbiamo voluto vedere se la presenza di doppi legami abbia nessuna influenza. Il risultato è che il comportamento di tutti i sali organici studiati è perfettamente regolare: essi assorbono sempre 2 mol. di $NH_3$ per 1 atomo di Ag.

#### 29. *Formiato di argento.*

Non è noto nessun formiato d'argento ammoniacale; abbiamo tentata la preparazione di questi composti in modo analogo ai nitriti preparati da Reychler [1] e siamo riusciti ad ottenere solo il composto $AgCHO_2 . 2NH_3$ preparandolo in modo perfettamente analogo al nitrito corrispondente.

Il formiato d'argento precipitato sospeso in alcool viene (fuori dell'azione della luce) disciolto in ammoniaca alcoolica e la soluzione avuta viene precipitata con etere. Si separa cosi una sostanza bianca cristallina, molto alterabile all'aria e alla luce, e deliquescente, che analizzata diede il seguente risultato:

| Sost. impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | $^0/_0$ $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgCHO_2 . 2NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,6788 | 71,6 | 17,97 | 18,22 |
| » 0,3648 | 38,2 | 17,83 | |

La preparazione del composto $AgCHO_2 . NH_3$ fu tentata raffreddando fortemente una soluzione di formiato ammonico e nitrato di argento ammoniacale; il prodotto cristallino che si separa è però mescolato a forte quantità di nitrato d'argento ammoniacale. Anche per evaporazione di una soluzione ammoniacale di formiato d'argento non si riuscì ad isolare il composto perchè si ebbe riduzione ad argento metallico; notiamo anche che mentre l'ammoniaca diluita scio-

[1] Loc. cit.

glie il formiato d'argento, l'ammoniaca concentrata dà luogo, specie col sale secco, a violenta scomposizione.

Anche l'azione dell'ammoniaca secca non ci condusse alla formazione di nessun composto, poichè sotto l'azione di questa il formiato d'argento secco si scompose violentemente.

### 30. *Acetato di argento.*

$AgC_2H_3O_2 . 2NH_3$. — Reychler (1) lo ha preparato precipitando la soluzione alcoolica ammoniacale del sale con etere, ed anche per azione dell'ammoniaca secca sull'acetato d'argento alla temperatura ordinaria. Noi abbiamo verificato che anche a — 15° si forma questo composto; non si riesce cioè a fissare più di due molecole di ammoniaca per ogni atomo di argento come risulta dalle seguenti analisi:

| $AgC_2H_3O_2$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $AgC_2H_3O_2 . 2NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,2593 | 30,3 | 16,60 | 16,95 |

### 31. *Ossalato di argento.*

$Ag_2C_2O_4 . 4NH_3$. Si forma per evaporazione della soluzione ammoniacale di ossalato d'argento ed anche per azione dell'ammoniaca secca su di questo (Souchay u. Lensen) (2).

### 32. *Succinato di argento.*

$Ag_2C_4H_4O_4 . 4NH_3$. Questo composto fu da noi ottenuto per azione dell'ammoniaca secca sul succinato d'argento alla temperatura ambiente, come risulta dalle sottoindicate analisi:

(1) Loc. cit.
(2) Lieb. Ann., *103*, 313 (1857).

| $Ag_2C_4H_4O_4$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $Ag_2C_4H_4O_4 . 4NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,6403 | cc. 75,8 | 16,78 | 17,03 |
| » 0,5262 | » 63,0 | 16,94 | |

33. *Fumarato di argento.*

$Ag_2C_4H_2O_4 . 4NH_3$. Fu ottenuto in modo perfettamente simile al succinato. Analisi :

| $Ag_2C_4H_2O_4$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $Ag_2C_4H_2O_4 . 4NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,9709 | 113,9 | 16,66 | 17,12 |
| » 0,5008 | 80,1 | 17,01 | |

34. *Aconitato di argento.*

$Ag_3C_6H_3O_6 . 6NH_3$. Fu ottenuto in modo perfettamente simile al succinato. Analisi :

| $Ag_3C_6H_3O_6$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $Ag_3C_6H_3O_6 . 6NH_3$ |
|---|---|---|---|
| 0,8022 | cc. 98,5 | 17,29 | 17,12 |
| 0,5268 | » 64,0 | 17,14 | |

35. *Citrato di argento.*

$Ag_3C_6H_5O_7 . 6NH_3$. Questo composto fu ottenuto da Reychler [1] per precipitazione con alcool della soluzione ammoniacale di citrato d'argento.

[1] Ber., *17*, 2263 (1884).

L'azione dell'ammoniaca secca non conduce alla formazione di un composto definito, come dimostrò Reychler, e come fu da noi confermato.

Il composto $Ag_3C_6H_5O_7.NH_3 1,5H_2O$ è stato descritto da Wöhler (1).

36. *Cianacetato di argento.*

$AgOOCCH_2CN . 2NH_3$. Abbiamo ottenuto questo composto per azione dell'ammoniaca secca sul cianacetato d'argento; questo sale ha una tensione di ammoniaca molto più debole di quella degli altri ammoniacati d'argento di acidi organici.

| $CNCH_2COOAg$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | °/o $NH_3$ trovato | Calcolato per $CNCH_2COOAg . 2NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,3505 | 36,1 | 14,93 | 15,07 |
| » 0,4400 | 45,5 | 14,97 | |

37. *Benzoato di argento.*

$C_6H_5COOAg . 2NH_3$. Questo composto fu ottenuto da Reychler (2) per azione dell'ammoniaca secca sul benzoato d'argento.

38. *Cinnàmato di argento.*

$C_6H_5 . CH = CHCOOAg . 2NH_3$. Ottenemmo questo sale in modo perfettamente analogo al cianacetato. Anàlisi:

| $C_6H_5CH = CH$ <br> \| <br> AgOOC | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | °/o $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_6H_5CH = CH$ <br> \| <br> AgOOC <br> $2NH_3$ |
|---|---|---|---|
| 0,3208 | 25,5 | 11,91 | 11,78 |
| 0,6822 | 54,1 | 11,89 | |

(1) Lieb. Ann., *97*, 18 (1856).
(2) Loc. cit.
(3) Jahresb. f. Chem., 445 (1858); 636 (1861).

### 39. *Ftalato di argento.*

$C_8H_4O_4Ag_2 . 4NH_3$. Fu ottenuto come il cianacetato. Analisi:

| $C_8H_4O_4Ag_2$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_8H_4O_4Ag_2 . 4NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,2153 | 22,5 | 15,11 | 15,21 |
| » 0,3917 | 41,7 | 15,34 | |

### 40. *Mellitato di argento.*

$Ag_6C_{12}O_{12}$, $12NH_3$. Fu ottenuto come il cianacetato. Analisi:

| $Ag_6C_{12}O_{12}$ | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $Ag_6C_{12}O_{12} . 12NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,6544 | cc. 80,1 | 17,24 | 16,82 |
| » 0,3137 | » 39,0 | 17,47 | |

### 41. *Picrato di argento.*

$C_6H_2(NO_2)_3OAg . 2NH_3$. Questo composto è stato ottenuto da Lea (1).

## RIEPILOGO.

Indichiamo nella seguente tabella la composizione di tutti gli ammoniacati d'argento dei sali da noi studiati e di quelli precedentemente noti. Nella prima colonna sono registrati i sali d'argento corrispondenti, nella seconda, terza e quarta colonna sono indicati gli ammoniacati per i quali il rapporto fra Ag e $NH_3$ è rispettivamente 1 : 1 ; 1 : 2 ; 1 : 3. Nella 5ª colonna infine sono elencati gli ammoniacati per i quali il rapporto $Ag/NH_3$ non è così semplice. Il segno + indica l'esistenza del composto e l'asterisco che si tratta di un nuovo ammoniacato preparato da noi.

(1) Jahresb. f. Chem., 415 (1858); 636 (1861).

| N. d'ordine | SALE | $\frac{Ag}{NH_3} = \frac{1}{1}$ | $\frac{Ag}{NH_3} = \frac{1}{2}$ | $\frac{Ag}{NH_3} = \frac{1}{3}$ | Il rapporto $\frac{Ag}{NH_3}$ è vario e meno semplice |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Ag_2O$ | + (*) | . | . | . |
| 2 | $Ag_2S$ | . | . | . | . |
| 3 | $AgF \cdot 2H_2O$ | . | + (*) | . | . |
| 4 | $AgCl$ | . | + | + | 2 : 3 |
| 5 | $AgBr$ | + | + | + | 2 : 3 |
| 6 | $AgI$ | + | + | . | 1 : 1/2 |
| 7 | $AgClO_3$ | + (*) | + (*) | + (*) | . |
| 8 | $AgClO_3$ | . | + | + (*) | . |
| 9 | $AgClO_4$ | . | + (*) | + (*) | . |
| 11 | $AgBrO_3$ | . | + | + (*) | . |
| 12 | $AgIO_3$ | . | + | . | . |
| 13 | $AgMnO_4$ | . | + | + (*) | . |
| 14 | $Ag_2SO_3$ | . | + (*) | . | . |
| 15 | $Ag_2SO_4$ | . | + | . | . |
| 16 | $Ag_2S_2O_6$ | . | + | . | . |
| 17 | $Ag_2SeO_3$ | . | + (*) | . | 1 : 1/2 |
| 18 | $Ag_2SeO_4$ | . | + | . | . |
| 19 | $Ag_2CrO_4$ | . | + | . | . |
| » | $Ag_2MoO_4$ | . | + | . | . |
| » | $Ag_2WO_4$ | . | + | . | . |
| 20 | $AgNO_2$ | + | + | + | . |
| 21 | $AgNO_3$ | . | + | + | . |
| 22 | $Ag_3PO_4$ | . | . | . | 3 : 4 |
| 23 | $Ag_3AsO_3$ | . | . | . | . |
| 24 | $Ag_3AsO_4$ | . | . | . | 3 : 4 |
| 25 | $Ag_2CO_3$ | . | + | . | . |
| 26 | $AgCN$ | + | . | . | . |
| 27 | $AgCNS$ | + | + | . | . |

| N. d'ordine | SALE | $\frac{Ag}{NH_3} = \frac{1}{1}$ | $\frac{Ag}{NH_3} = \frac{1}{2}$ | $\frac{Ag}{NH_3} = \frac{1}{3}$ | Il rapporto $\frac{Ag}{NH_3}$ è vario e meno semplice |
|---|---|---|---|---|---|
| 28 | $AgCNO$ | + | + (*) | . | . |
| 29 | $AgCHO_2$ | . | + (*) | . | . |
| 30 | $AgC_2H_3O_2$ | . | + | . | . |
| 31 | $Ag_2C_2O_4$ | . | + | . | . |
| 32 | $Ag_2C_4H_4O_4$ | . | + (*) | . | . |
| 33 | $Ag_2C_4H_2O_4$ | . | + (*) | . | . |
| 34 | $Ag_2C_6H_8O_6$ | . | + (*) | . | . |
| 35 | $Ag_3C_6H_5O_7$ | . | + | . | . |
| 36 | $AgC_3H_2O_2N$ | . | + (*) | . | . |
| 37 | $AgC_7H_5O_2$ | . | + | . | . |
| 38 | $AgC_8H_7O_2$ | . | + (*) | . | . |
| 39 | $Ag_2C_8H_4O_4$ | . | + (*) | . | . |
| 40 | $Ag_6C_{12}O_{12}$ | . | + (*) | . | . |
| 41 | $AgC_6H_2O(NO_2)_3$ | . | + | . | . |

## Reazioni fotochimiche dei fenilnitroindoni. Prodotti di trasformazione del fenilortonitroindone.

Nota V (1) di M. BAKUNIN e di F. GIORDANI.

I prodotti di trasformazione ottenuti esponendo alla luce i fenilnitroindoni, sia da soli che in soluzione (2), mostrarono all'analisi le stesse percentuali richieste per i fenilnitroindoni primitivi da cui si era partiti. La piccola solubilità di questi prodotti negli ordinari solventi non avea permesso di eseguire determinazioni crioscopiche ed ebulliscopiche per ricavarne il peso molecolare; sebbene già alcune proprietà dei prodotti di trasformazione portassero ad ammettere per essi una struttura molecolare più complessa. Citiamo ad esempio la scarsa solubilità, la facilità di volatilizzarsi prima di fondere, decomponendosi nell'indone primitivo.

Dal f.o.n.indone si hanno prodotti differenti a seconda che lo si espone all'azione della luce da solo o in solventi: nel primo caso si ha un corpo bianco, fondente sopra 320°; nel secondo delle mescolanze di diversi corpi, tra cui — come risulta dal punto di fusione e dalle determinazioni di cui parleremo — si ritrova un corpo fondente a 327° circa, e due altre sostanze l'una fondente a 218° e l'altra a 280° se cristallizzata dal benzolo.

È probabile che la natura dei solventi e le loro costanti fisiche influenzino in diversa misura le velocità delle reazioni di polimerizzazione e, conseguentemente, la composizione dei miscugli che da essi si isolano; ma le determinazioni iniziate per questo riguardo sono ancora in corso.

Conviene ancora notare che i valori assegnati ai punti di fusione delle diverse sostanze isolate non sono altro che le temperature di trasformazione di esse nell'indone primitivo. Una simile trasforma-

(1) Bakunin M. e Lanis E., Reazioni fotochimiche dei fenilnitroindoni. Nota I. - Bakunin M., Sull'azione dei raggi ultravioletti sugli stereoisomeri della serie cinnamica. Nota II. - Sulla esplosività dei residui delle soluzioni eteree dei fenilnitroindoni alla luce. Nota III. - Gl'indoni ed i loro prodotti di trasformazione al sole. Loro comportamento coll'ozono. Nota IV.

(2) Veggasi la Nota I in: Atti R. Acc. Se. Fis. Mat. di Napoli, voi. XV, S. 2a n. 3; 1910.

zione si opera facilmente per il corpo fondente a 218° e costituisce — come altrove fu detto — un mezzo per l'eliminazione dello stesso dalla miscela.

Si è potuto ora attuare la trasformazione identica sul prodotto fondente a 327°. La difficoltà da superare consisteva nell'evitare la carbonizzazione del prodotto, alla temperatura di 325° ed alla pressione normale. D'altra parte le distillazioni effettuate a pressione ridotta con i dispositivi ordinari, pur permettendoci di constatare la scissione in indone, non consentivano di ottenere buone condizioni di rendimento perchè il prodotto distillato sulle pareti superiori della storta e fondente a temperatura relativamente bassa, ricadeva al fondo e finiva per carbonizzarsi parzialmente.

Abbiamo perciò — dopo ripetuti tentativi — costruito uno speciale apparecchio di distillazione che ha perfettamente risposto ai desiderata del problema.

La sostanza a distillare trovava posto in un tubo di 14 × 190 m/m di cui una delle estremità affilata era in comunicazione con l'apparato condensante, e l'altra era munita di tappo d'amianto e lutata con gesso: da questo estremo entrava un termometro ad azoto con scala fino a 420° C. e di cui il bulbo era immerso in corrispondenza delia sostanza da distillare. Un altro tubo concentrico di 40 m/m di diametro serviva da bagno ad aria ed era circondato da una spirale di fil di ferro di 0,4 m/m. attraverso cui il passaggio di una corrente elettrica, permetteva di ottenere in modo uniforme le temperature relativamente elevate occorrenti allo scopo. Questo dispositivo di riscaldamento omogeneo di tutto il tubo evitava che il prodotto della volatilizzazione distillasse sulle pareti di esso.

L'apparato condensante era costituito di due tubi di Mohr a doppia bolla, in comunicazione con una pompa rotativa ad olio.

In tal modo si è ottenuta la distillazione completa del prodotto di trasformazione diretta al sole; ad una temperatura di 310° ed alla pressione di 8 c/m. di mercurio. La distillazione comincia verso i 280°-90° per piccole quantità del prodotto immodificato. Con un apparecchio analogo, si è effettuata la distillazione in corrente di $CO_2$ con risultati parimenti favorevoli; senonchè in questo caso la sola temperatura del bagno ad aria è stata misurata: il prodotto distillava attorno 340°. È impossibile dire, in queste condizioni, se la pressione influisca sulla temperatura di volatilizzazione, potendosi la differenza

riscontrata nel secondo caso attribuire in tutto al raffreddamento che di certo si produceva all'interno per la corrente gassosa.

### Determinazioni crioscopiche.

La scarsa solubilità dei prodotti di trasformazione alla luce negli ordinari solventi non aveva permesso finora la determinazione della loro grandezza molecolare. la cui conoscenza è di fondamentale importanza per dimostrare la polimerizzazione operata dalla luce.

Quando si opera in soluzioni estremamente diluite il problema della determinazione crioscopica assume forma complessa ([1]); ma è possibile raggiungere nella misura della temperatura un'approssimazione nelle unità della quinta cifra decimale ([2]).

Per la piccola quantità di sostanze a nostra disposizione non è stato possibile l'applicazione interessante della formula corretta, la quale tiene conto della temperatura di convergenza; dovendosi in questi casi operare con quantità di solvente per lo meno pari a mezzo litro, ed il soluto deve essere in quantità corrispondente.

I saggi in veratrolo. che pareva sciogliesse una maggiore percentuale dei nostri prodotti, non hanno dato risultati positivi. Una determinazione del peso molecolare dell'indone primitivo, con una concentrazione del 0.36 °/₀ ha dato:

*Costante* = 64 [Paternò]

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 0,36 °/₀ | 0°,10 | 226 |

In rapporto del valore calcolato di 251, quello trovato costituisce certo un'approssimazione sufficiente per il genere di determinazioni che si intendeva di fare; ma, col prodotto di trasformazione diretta al sole, non si è potuta raggiungere una concentrazione superiore a 0,2 °/₀ circa, ed in queste condizioni non si è creduto opportuno procedere oltre.

([1]) Nerst W. e Abbegg R.. Sul punto di gelo delle soluzioni diluito. Zoitschr. f. physikalische Chemie, voi. XV, pp. 681-693; 1894).

([2]) Hausrath H., Metodo differenziale per la valutazioue di piccole depressioni nel punto di gelo. (Ann d. Phys., voi. IX, S. 4ª pp. 522-554; 1902).

Dopo vari tentativi si è saggiato come solvente la naftalina, che dalle ricerche numerose dell'Auwers ([1]) risultava dovesse avere comportamento normale con le sostanze in esame. Ed infatti una determinazione fatta coll'indone immodificato, ha fornito i seguenti risultati:

*Costante* = 69 [Auwers ([2]) ]

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 1,324 °/₀ | 0°,362 | 252 |

Questo risultato che rappresenta il valore più preciso ottenuto in una serie di misure, mettendosi in speciali condizioni sperimentali, dimostra insieme cogli altri la validità della scelta del solvente; i risultati più sconcordanti infatti non hanno mai dato errori superiori al 5-6 °/₀ in più od in meno: e questo ci è parso per ora sufficiente.

La naftalina da noi adoperata, proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum, ricristallizzata dall'alcool, aveva un punto di fusione 79°1 (termometro Baudin, metodo di Landolt).

L'inconveniente da noi riscontrato in queste determinazioni è quello della grande volatilità della naftalina, per la qual cosa è impossibile eseguire due determinazioni successive del punto di gelo

([1]) Auwers K., Comportamento crioscopico dei fenoli sostituiti in naftalina. (Zeitschr. f. physikalische Chemie. voi. XVIII, pp. 595-024; 1895) ed una serie successiva di altre determinazioni, per le quali veggansi, dello stesso giornale, i volumi: XXI, XXIII, XXIX, XXX, XXXII.

([2]) La naftalina da noi adoperate aveva — come è più oltre detto — nn punto di fusione di 79°, 1; molto vicino a quello indicato dal Battelli per i campioni usati nelle determinazioni del calore di fusione di questa sostanza [Battelli A., Influenza della pressione sulla temperatura di fusione di alcune sostanze. (Atti R. Istituto Veneto. Voi. III; S. 6ª, pp. 1781-1818; 1885)] per cui ottenne il valore 35.62; onde il base alla nota formala di Van't Hoff

$$K = 0.01985 \frac{T^2}{W},$$

si avrebbe il valore 69,08; certo non d'accordo colla relazione empirica di Raoult, un poco inferiore a quello trovato sperimentalmente da Eykmann in una serie di ricerche che dettero un valore medio di 70 circa [Eykmann J. F., Sulla legge di Raoult circa l'abbassamento del punto di gelo. (Zeitschr. f. physikalische Chemie, V. III, p. 118-4; 1889)]. Peraltro il valore da noi prescelto concorda con quello assegnato dall'Auwers (loc. cit.) in perfetto accordo colla formula di Van't Hoff per il nostro caso. Su questo punto ci riserviamo di ritornare dopo aver effettuate alcune ricerche sperimentali attualmente in corso.

della soluzione, la cui concentrazione viene variando (¹). Questo fatto è tale che non si può pretendere — in condizioni ordinarie — di ottenere risultati in cui l'errore sia inferiore al 5 %.

Per evitare gli effetti di questi inconvenienti sul calcolo della concentrazione si operava nel seguente modo: dopo aver determinato dalla media di due letture successive, il punto di gelo della naftalina ed aver liberate le pareti del tubo dalla sostanza distillata, si introduceva una quantità nota di soluto e si operava la soluzione mantenendosi ad una temperatura di circa 90°; si effettuava la determinazione del punto di gelo e poscia si pesava tutto, non senza aver prima liberato il tubo e le pareti del termometro della naftalina distillata. In questo modo il peso della naftalina ricavato era quello realmente corrispondente alla concentrazione raggiunta durante l'esperienza.

L'apparecchio era essenzialmente quello di Beckmann, senonchè uno speciale adattamento era stato adottato per ottenere all'esterno una temperatura costante. Un grosso bicchiere della capacità di circa un litro conteneva alcool puro (punto di ebullizione 78°) ed era chiuso al disopra con un tappo, attraverso cui passavano: il grosso tubo da servire come camera d'aria, un tubo a ricadere con refrigerante, un tubo sottile contenente un termometro, ed un imbuto a rubinetto. Con questo dispositivo si è potuto ottenere la costanza di temperatura del bagno esterno nei limiti di 0°,1; su di esso e sulle determinazioni crioscopiche in naftalina ci riserviamo tornare prossimamente. Solo qui ricordiamo che — specie pel lamentato inconveniente della distillazione della naftalina — non abbiamo ritenuto opportuno, secondo quanto hanno fatto altri autori, di sopprimere il bagno ad aria per raggiungere una maggiore sollecitudine nelle de-

(¹) Per ogni altro riguardo la naftalina può ritenersi un solvente crioscopico ideale per la sua grande inalterabilità, per la facilità di averla allo stato puro e per la resistenza che essa presenta a prolungati riscaldamenti, magari alla temperatura di ebullizione. Questi requisiti la hanno fatta prescegliere, come il benzofenone, in termometria per fornire punti fissi di temperatura. Veggasi: Crafts J, M., Punti fissi di termometria tra 100° e 400°. Tensione di vapore della naftalina, ecc. (Journ. Chimie physique, Voi. XI, 429-477, 1913). L'A. cita il caso di due campioni: l'uno preparato di recente, l'altro che avea bollito per circa 2000 ore e di cui i punti di fusione differivano per 0°,02.

terminazioni. D'altronde il bagno stesso riusciva utile per tenervi immerso il termometro tra l'una e l'altra misura, di guisa che questo non risentisse brusche variazioni di temperatura, che si sarebbero ripercosse sulle indicazioni mercè il processo termoelastico del vetro.

Il prodotto ottenuto esponendo a secco il f-o-n-indone all'azione della luce, ha dato in naftalina i seguenti valori:

*Costante* = 69

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 0,492 % | 0°,063 | 539 |
| 0,573 » | 0°.079 | 503 |
| 0,769 » | 0°,105 | 504 |

Dalle precedenti ricerche risultava [1] che tra i prodotti di trasformazione, che si ottengono esponendo all'azione della luce il f.o.n.indone nei diversi solventi, non era da escludersi la presenza di un prodotto analogo a quello che si ottiene a secco. Una determinazione crioscopica fatta su di una porzione ricavata da una mescolanza depòsitatasi dall'etere, successivamente fusa e trattata con $CHCl_3$ e $C_6H_6$, di colore perfettamente bianco ed aspetto cristallino, dette i seguenti risultati:

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 0,440 % | 0°,055 | 553 |

Fattesi determinazioni crioscopiche su altre mescolanze direttamente derivanti da soluzioni eteree, e sulle quali si era soltanto operata una separazione meccanica di cristallini differenti ed un trattamento con $CHCl_3$ per sciogliere le tracce d'indone residuo; si ebbe:

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 0,719 % | 0°,063 | 787 |
| 1,529 % | 0°,145 | 727 |

Il che mostra in modo evidente l'esistenza almeno di un trimero. Il fatto però che non è da escludersi la presenza in queste

[1] Veggasi l. c.

mescolanze, di nn dimero fa sospettare l'esistenza anche di un tetramero. Una delle mescolanze separate da soluzioni e di cui possedevamo nna certa quantità, ha dato questi risultati:

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 0,635 °/o | 0°,052 | 829 |

Questa stessa mescolanza è stata sottoposta a fusione e, di essa, una parte corrispondente al 65 °/o circa si è fusa trasformandosi nell'indone primitivo; la parte residua insolubile in $CHCl_3$ dI colore giallo arancio, lamellare f. al di sopra di 301° ha dato un peso molecolare corrispondente al trimero:

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 0,560 °/o | 0°,052 | 744 |

Il valore un po basso è dovuto alla presenza di piccole quantità del dimero, che furono isolate successivamente in quantità corrispondente approssimativamente al 5 °/o del miscuglio iniziale. In tal caso, ritenendo l'abbassamento del punto di gelo come quantità additiva, si sarebbe dovuto ottenere un valore di 712, mentre il trimero solo avrebbe richiesto 753. Restava a determinare la grandezza molecolare della parte trasformatasi a 218°; dalla relazione

$$\Delta t = \frac{69 \times 100 \times m}{(m) \times M}$$

ove $m$ indica la massa del soluto di peso molecolare $(m)$; $M$ la massa del solvente; $\Delta t$ l'abbassamento del punto di gelo — ammettendo la proprietà additiva, l'esistenza di un dimero ($a$ °/o), di un trimero ($b$ °/o) e di un $x$-mero ($c$ °/o) – si ha

$$\Delta t = \frac{69 \times 100 \times m}{(m) \times M}\left(\frac{a}{2} + \frac{b}{3} + \frac{c}{x}\right)$$

ove ora $(m)$ indica il peso molecolare del corpo a molecola semplice. Ed in particolare per

$$m = 0{,}091 \qquad a = 5$$
$$M = 14{,}559 \qquad b = 30$$
$$(m) = 251 \qquad c = 65$$
$$\Delta t = 0°{,}052$$

si ricava $x$=3,66; il che porta a credere come probabile l'esistenza di un tetramero corrispondente al corpo fondente a 218°. Il valore un po' basso ottenuto per l'$x$, ci indusse ad eseguire di nuovo l'intera determinazione. Fu esposto al sole una soluzione eterea di gr. 3,793 di f.o.n.indone e dopo 4 giorni di esposizione si isolarono gr. 1,77 della mescolanza ordinaria: di essi gr. 0,802 furono sottoposti a fusione attorno 220°. Si ottennero gr. 0,260 di sostanza insolubile in $CHCl_3$ corrispondente al 32 %, questa stessa fondente come l'altra sopra 300°; dette i seguenti risultati all'indagine crioscopica:

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 0,421 % | 0°,043 | 623 |

La mescolanza primitiva aveva dato:

| Concentrazione | Abbass. punto gelo | Peso molecolare |
|---|---|---|
| 0,560 % | 0°,047 | 824 |

Epperò si deduce anche qui $x$=3,67; il che ci induce a credere che la parte che si discioglie in $CHCl_3$ dopo la fusione cioè il tetramero trasformatosi in indone contiene sempre piccole quantità del dimero, la cui solubilità in solventi ordinari sembra aumenti leggermente in presenza del corpo a molecola semplice. Parimenti col trimero dovrebbe essere mescolato una piccola quantità di dimero.

Nonostante la cura portata nelle determinazioni, di cui non abbiamo qui riferito se non quelle che presentavano maggior accordo colle medie di misure effettuate; noi non ci nascondiamo che la difficoltà della separazione e purificazione delle sostanze è tale da non permettere ancora una affermazione decisiva. Ulteriori esperienze sono in corso per ottenere altre quantità di prodotti in esame; mettendosi in condizioni sperimentali, che le precedenti ricerche rendono più precisamente delimitate.

Da quanto abbiamo sinteticamente esposto e dalle risultanze di esperienze cui accenneremo via via, ci sembra di poter dedurre alcune conseguenze.

I composti ciclici risultanti dagli acidi cinnamici per eliminazione intramolecolare di $H_2O$ tra il gruppo carbossilico ed il fenico, ottenuti col metodo all'anidride fosforica [1] e detti comunemente in-

[1] Bakunin M. Sulla formazione degli indoni in rapporto colle stereoisomerie e su di un nuovo metodo per la preparazione di indoni, anidridi ed eteri (Atti R. Acc. Sc. Fis. Mat. di Napoli. Vol. X, S. 2.a, n.° 11; 1900).

doni sono caratterizzati da una colorazione che va dal giallo arranciato al rosso. Sono infatti vivamente colorati il fenilindone ed i tre fenilnitroindoni preparati da noi, il probabile monobromoindone [1] ottenuto dal Lanser ed il dibromoindone di Schlossberg [2]; come pure l'α-β-difenilindone ottenuto da De Fazi col metodo all'anidride fosforica [3] ed ancora il β-fenil-α-etilindone che lo stesso ottenne per azione dell'$H_2SO_4$.

Per la grande varietà di queste sostanze non è da attribuire la colorazione ad alcun gruppo caratteristico, ma con ogni probabilità al doppio legame in ciclo; e l'azione cromofora di questo sarebbe in parte influenzata dalla presenza di altri gruppi dando luogo a tutte le gradazioni di colore dal giallo al rosso cupo.

Sono incolori ordinariamente i supposti polimeri, quali il truxone [4], i bromotruxoni [5], il clorotruxone [6]; la mancanza di colorazione si attribuisce in questi casi alla saturazione dei doppi legami, ammettendo che l'unione tra due o più molecolole avvenga attraverso gli atomi di carbonio non saturi.

Questa differenza di colore è stata osservata egualmente tra i nostri prodotti primitivi monomolecolari ed i polimeri da essi ottenuti per l'azione della luce, il che porta a credere che anche qui sia avvenuta la saturazione del doppio legame. I risultati negativi del trattamento con $O_3$ [7] depongono in favore di questa ipotesi.

Il fatto che i polimeri ottenuti si mostravano variamente resistenti all'azione del calore per scindersi nell' indone primitivo fece

[1] Lanser Th., Sulla preparazione del dibromoindone dall'acido dibromocinnamico. (Ber. D. Chem. Ges., Voi. XXXII, pp. 2477-8; 1899).

[2] Schlossberg R., Sul γ-Bromo-α-indone e su alcuni derivati. (Ber. d. D. Chem. Ges., Voi. XXXIII, pp. 2425-2432; 1900).

[3] De Fazi R., Su alcuni derivati dell'acido β-trifenillattico. (Gazz. Chimica Italiana, Voi. XLV, pp. 552-556; 1915). — Sintesi del β-fenil-α-etilindone; (Ibid., Voi. XLV, pp.143-150; 1915).

[4] Liebermann C. e Bergami O., Azione dell'acido solforico sugli acidi γ-e-δ-isatropici. (Ber. d. D. Chem. Ges., Voi. XXII, pp. 732-786; 1889).

[5] Leuckart R., Sul comportamento dei due isomeri dell'acido monobromocinnamico con acido solforico concentrato. (Ber. d. D. Chem. Ges.. Voi. XV, pp. 16-21; 1882). —Manthey W., Sul bromotruxone dell'acido α-bromoallocinnamico, (Ber. d. D. Chem. Ges., Voi. XXXII, pp. 2475-6; 1899).

[6] Manthey W., Sulla condensazione dell' acido α bromoallocinnamico (Ber. d. D. Chem. Ges., Vol. XXXIII, pp. 3081-3086; 1900).

[7] Veggasi loc. cit. in [1]: Nota IV.

sorgere il dubbio che nei meno stabili la polimerizzazione avvenisse pel tramite dell'ossigeno chetonico; attuato il trattamento con fenilidrazina negli ordinari solventi non si ebbero gl' idrazoni corrispondenti nè prodotti analoghi con l'idrossilamina e con la semicarbazide. Il $PCl_5$ non dette luogo a formazione di biclorosostituiti. Sorto il dubbio che la mancata reazione fosse dovuta alla piccola solubilità dei prodotti, si sono effettuati trattamenti in naftalina; ma sui risultati ottenuti ci riserviamo di pronunziarci in seguito.

Napoli, Istituto Chimico della R. Università. Febbraio 1916.

---

## Azione catalitica del Palladio nelle reazioni di ossidazione.

Nota di G. SCAGLIARINI e G. B. BERTI CERONI.

(Giunta il 18 aprile 1916).

Mentre sono noti numerosi processi di riduzione in cui il palladio agisce come catalizzatore positivo, ben poco si conosce della sua azione catalitica nelle reazioni di ossidazione.

Si sa che il palladio abbassa la temperatura di accensione dei miscugli detonanti, come quello formato da metano e ossigeno. Esso può catalizzare l'ossidazione per mezzo dell'aria, di alcuni idrocarburi; infatti il toluolo a caldo in presenza di palladio dà acido benzoico; l'etilene, acido acetico; il metano, acido formico [1].

Anche l'ammoniaca viene ossidata in presenza di palladio [2].

Riprendendo lo studio di tale argomento, ci siamo proposti di verificare se, ed in quale misura, i sali di palladio accelerano l'azione ossidante dell'acido nitrico e dei persolfati su determinate sostanze, e nel caso positivo, tentare di spiegare la ragione di tale accelerazione.

[1] Coquillou C. R. *77*-444 (1873; *80*-1089 (1875); *83*-394-709 (1876); *84*-458-1503 (1877); *85*-1106 (1877); *87*-795 (1878).
[2] Krant Ber; Chem. Gesell: *20*-1113 (1887).

Già Lawrence Schmit [1] ed in seguito Erlenmeyer, Siegei e Belli [2] avevano dimostrato che l'acido nitrico ossida a caldo l'acido ossalico; a freddo la reazione è estremamente lenta. Tale reazione viene notevolmente accelerata dalla presenza di piccole quantità di sali manganesi (A. Veliers) [3] o di sali del cerio (G. A. Barbieri e G. Volpino) [4].

Come dimostrano le nostre esperienze quà sotto riportate anche i sali di palladio, quantunque in misura molto più limitata si comportano ugualmente.

Il palladio veniva impiegato allo stato di nitrato del quale si usavano soluzioni al 0,5 % circa.

La disposizione dell'apparecchio che ci serviva nel corso di queste esperienze era assai semplice: in un ampio bagno d'olio scaldato alla temperatura voluta, venivano immersi due larghi tubi di vetro pressochè uguali. In uno di essi venivano introdotti cc. 50 di soluzione $\frac{N}{10}$ di acido ossalico, cc. 10 di acido nitrico della densità di 1,40 e cc. 3 della soluzione sopra indicata di nitrato di palladio. Nell'altro tubo che serviva per campione in luogo dei cc. 3 della soluzione del catalizzatore si introduceva altrettanta soluzione acquosa di acido nitrico al 3 per mille circa, in modo da trovarsi nelle stesse condizioni di esperienza. Dopo un tempo determinato i tubi tolti contemporaneamente dal bagno venivano raffreddati, e previa opportuna diluizione delle soluzioni in esse contenute, veniva determinato l'acido ossalico rimasto indecomposto, titolandolo con una soluzione di permanganato potassico $\frac{N}{10}$ fino al rosa persistente.

| | Permanganato consumato nella titolazione dell'ac. ossalico indecomposto | |
|---|---|---|
| | dopo 2 ore a 110°-120° | dopo 8 ore a 110°-120° |
| Prova campione | cc. 47,0 | cc. 42,5 |
| » in pres. di Pd $(NO_3)_2$ | cc. 45,6 | cc. 38,0 |

(1) Sill. Amer. Journ- XVI-373 (1853).
(2) Berichte Chem. Gesell. 7|6|97 (1871).
(3) C. R. *124*-1349 (1897).
(4) Rend. R. Acc. Lincei — I Semestre, pag. 899 (1907).

Il palladio esercita però una azione catalitica positiva nella ossidazione dell'acido ossalico con acido nitrico, azione spiegabile quando si pensi che come è già noto. l'acido nitrico ossida a caldo i sali palladosi a palladici che tosto vengono ridotti dall'acido ossalico; la presenza del palladio determinerèbbe cioè il trasporto dell'ossigeno dall'acido nitrico all'acido ossalico.

Come l'acido nitrico così pure i persolfati, specialmente a caldo, provocano l'ossidazione dell'acido ossalico.

Kempf ([1]) dimostrò che la presenza di piccole quantità di sali d'argento catalizza nel senso positivo questa reazione. I risultati delle nostre ricerche stanno a dimostrare che i sali di palladio possono accelerare di molto l' azione ossidante dei persolfati sull' acido ossalico.

Per queste esperienze usammo un bagno d'olio e tubi identici a quelli di cui dicemmo sopra.

I tubi contenevano, l'uno, 50 cc. di acido ossalico $\frac{N}{10}$, 20 cc. di persolfato ammonico $\frac{N}{10}$ circa, e 3 cc. di una soluzione di clururo palladoso al 0,5 $^0/_0$; l'altro che serviva come campione, conteneva in luogo del catalizzatore, 3 cc. di una soluzione cloridrica al 2 per mille circa. Pur qui, per titolare, usammo una soluzione $\frac{N}{10}$ di permanganato.

| | Permanganato consumato nella titolazione dell'acido ossalico indecomposto | |
|---|---|---|
| | dopo 1 ora a 40°-45° | dopo 1 ora a 50°-55° |
| Prova campione | cc. 46,0 | cc. 45,6 |
| » in pres. di $PdCl_2$ | cc. 27,7 | cc. 31,6 |

Si sa inoltre che i persolfati in presenza di sali d'argento, come dimostrò Kempf ([2]) ossidano l'ammoniaca già a freddo; anzi se tale reazione viene condotta in modo opportuno, tutto l' ossigeno attivo dei persolfati va ad ossidare quantitativamente l'ammoniaca ad azoto,

([1]) C. Blatt. 1906 — I, 178.
([2]) Ber. D. Chem. Ges., *38*-3966. 1905.

tanto che su questo fatto si fondano dei metodi di dosamento dei persolfati (1).

Abbiamo osservato che anche con i sali di palladio succede la stessa cosa; però a differenza di quello che avviene con i sali di argento in questo caso bisogna scaldare parecchio per adescare la reazione.

Per le esperienze quantitative ci siamo serviti di uno dei soliti apparecchi Schlösing e Grandeau, il di cui tubo di svolgimento del gas pescava in un grande recipiente pieno d'acqua che si rinnovava continuamente a mezzo di un doppio sifone. Nel pallone, della capacità di 200 cc. circa, si introdussero 50 cc. di acqua e 5 cc. di di una soluzione di cloruro di palladio all'1 $^0|_0$ acida per acido cloridrico e poscia si riscaldava fino a che tutta l'aria era stata scacciata. Si introducevano allora a mezzo del rubinetto a chiavetta, quantità note di una miscela in volumi uguali di ammoniaca concentrata e di una soluzione di persolfato recentemente titolata regolando opportunamente il riscaldamento; il gas che si svolgeva veniva raccolto in una campanella graduata.

Ammettendo che tutto l'ossigeno attivo dei persolfati vada a trasformare quantitativamente l'ammoniaca in azoto, il volume di azoto misurato, a mezzo del rapporto: $N_2:3\,(NH_4)_2S_2O_8$, ci poteva fornire la quantità reale di persolfato contenuto nel sale grezzo di cui si voleva conoscere il titolo.

Qualora vengano impiegate soluzioni di persolfato di concentrazione inferiore al 5 $^0|_0$ si hanno risultati che concordano abbastanza bene con le titolazioni eseguite mediante il solfato ferroso come dimostrano i dati qua sotto riportati:

1a) Sostanza impiegata: gr. 0.5. Volume di azoto misurato a 28$^0$ e 758 mm. = cc. 10. — $^0|_0$ di $(NH_4)_2S_2O_8$ trovato: 53.33.

2a) Sostanza impiegata: gr. 0.6. Volume di azoto misurato a 26$^0$ e 760 mm.: cc. 11.8. —$^0|_0$ di $(NH_4)_2\,S_2O_8$ trovato: 53.16.

Il titolo del persolfato determinato col solfato ferroso risultò essere del 54 $^0|_0$. L'errore in meno va ricercato nel fatto che piccole quantità di ammoniaca vengono trasformate nel processo ossidativo in acido nitrico, che di fatti fu riscontrato nel liquido residuale della reazione.

(1) Marshall, C. Blat. 1901, I. 559.

La spiegazione dell'azione catalitica esercitata in questi casi dal palladio, è perfettamente spiegata dal contegno dei sali palladosi in presenza dei persolfati. Abbiamo infatti osservato che i sali del palladio al minimo, specialmente a caldo, vengono trasformati nei composti palladici. Difatti se si fanno reagire a caldo una soluzione di nitrato di palladio con un'altra concentrata di persolfato ammonico o potassico, si va formando e raccogliendo al fondo del recipiente un precipitato bruno polverulento che ha i caratteri di un composto di palladio al massimo; forse l'idrato di Bellucci ([1]). Esso decompone violentemente l'acqua ossigenata e l'ammoniaca svolgendo prodotti gassosi; con acido cloridrico a caldo svolge cloro. Così pure se si tratta a caldo, una soluzione di cloropalladito in ambiente cloridrico con persolfato, e poscia, avviata la reazione, si raffredda con acqua, si ottiene tosto il cloropalladato corrispondente. In tal modo abbiamo ottenuto i cloropalladati di potassio e di ammonio che furono sottoposti all'analisi.

*Cloropalladato potassico.*

| Calcolato per $K_2PdCl_6$ | Trovato | |
|---|---|---|
| Pd 26.79 | 26.97 | 26.80 |
| Cl 53.51 | 53.62 | 53.73 |

*Cloropalladato ammonico.*

| Calcolato per $(NH_4)_2PdCl_6$ | Trovato | |
|---|---|---|
| Pd 29.97 | 30.00 | 29.87 |
| Cl 59.86 | 59.75 | 59.82 |

La stessa cosa dicasi dei bromopalladiti; anche questi sali se vengono ossidati con i persolfati in presenza di un eccesso di acido bromidrico si trasformano in bromopalladati. Anche in questo caso è meglio adescare la reazione scaldando e raffreddando poscia con acqua.

L'analisi che qua sotto riportiamo, eseguita sul sale potassico, sta appunto a confermarci che trattasi di un bromopalladato:

([1]) Rend. R. Acc. Lincei - XIII - II Semestre, p. 392 (1904).

*Bromopalladato potassico.*

| Calcolato per $K_2PdBr_6$ | Trovato | |
|---|---|---|
| Pd 16.02 | 15.88 | 15.82 |
| Br 72.19 | 72.51 | 72.56 |

Questa reazione può essere vantaggiosamente applicata in chimica analitica quando si abbia da separare in una miscela il palladio da molti altri elementi.

Concludendo resta così dimostrato che i persolfati ossidano assai meglio dell'acido nitrico i sali palladosi a palladici. D'altronde si sa che i sali del palladio al massimo vengono distrutti anche a freddo dall'ammoniaca e dall'acido ossalico, che alla loro volta vengono ossidati nel modo dianzi detto, e però ripetiamo che il potere catalitico del palladio resta individuato in una azione di trasporto dell'ossigeno dai persolfati all'acido ossalico ed all'ammoniaca.

Bologna — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università — Ottobre 1915.

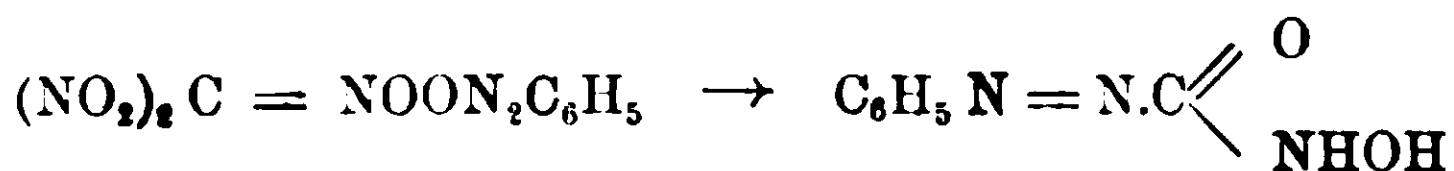
---

## Sugli acidi azoidrossamici

Nota II di G. PONZIO.

Giunto il 24 aprile 1916.

Ho esteso la reazione per la quale dal sale di fenildiazonio del trinitrometano si ottiene l'acido fenilazoformidrossamico

$$(NO_2)_2C = NOON_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5N = N.C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NHOH \end{matrix}$$

ai sali di altri arildiazoni, e riferisco ora brevemente i risultati delle mie esperienze che confermano quanto avevo già detto nella I Nota [1] sul modo di formazione e sulla proprietà degli acidi azoidrossamioi.

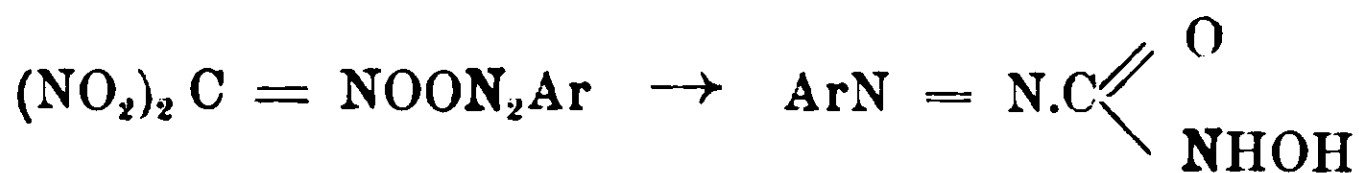
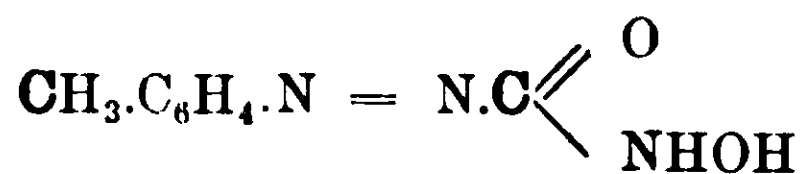
Detti sali furon ottenuti in modo analogo al primo, cioè trattando il sale potassico del trinitrometano $CK(NO_2)_3$ in soluzione acquosa diluita, coll'acetato del corrispondente arildiazonio e sono tutti gialli, quasi insolubili nell'acqua e nell'etere, ed a contatto di quest'ultimo solvente vi si sciolgono, se in presenza di un po' di acqua, più o

[1] Gazz.. Chim. XLV, II. 12 (1915).

meno lentamente con sviluppo di composti nitrosi dando origine agli acidi arilazoformidrossamici

$$(NO_2)_2C = NOON_2Ar \rightarrow ArN = N.C\begin{cases} O \\ NHOH \end{cases}$$

*Acido p-tolilazoformidrossamico*

$$CH_3.C_6H_4.N = N.C\begin{cases} O \\ NHOH \end{cases}$$

Si forma per azione dell'etere umido sul sale di p-tolildiazonio del trinitrometano $(NO_2)_2C = NOON_2C_6H_4.CH_3$ e si separa per la maggior parte cristallizzato dalla soluzione a mano a mano che prende origine. Purificato per cristallizzazione dall'alcool si presenta in splendidi prismi leggermente paglierini fusibili a 102° senza decomposizione.

Gr. 0,1401 di sostanza fornirono cc. 29,2 di azoto ($H_0 = 731,459$ $t = 13°$), ossia gr. 0.033379.

Cioè su cento parti:

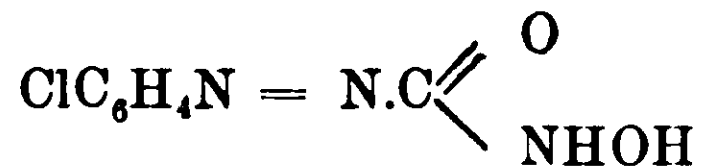
Calcolato per $C_8H_9N_3O_2$ azoto 23,52; trovato azoto 23,82.

É discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool; solubile a freddo in benzolo, cloroformio, acetone; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina; un po' solubile nell'acqua bollente e poco nell'etere.

Si scioglie senza alterarsi negli acidi solforico e nitrico concentrati.

Distillato con soluzione diluita di idrossido di sodio fornisce p-tolilazide $CH_3.C_6H_4N_3$ volatile col vapore.

*Acido o-clorofenilazoformidrossamico.*

$$ClC_6H_4N = N.C\begin{cases} O \\ NHOH \end{cases}$$

La soluzione ottenuta trattando il sale o-clorofenildiazonio del trinitrometano $(NO_2)_2C = NOON_2C_6H_4Cl$ con etere umido, fornisce per evaporazione una massa pastosa giallo-rossastra dalla quale, per compressione fra carta si isola l'acido o-clorofenilazoformidrossamico che, purificato per cristallizzazione dagli eteri di petrolio, si presenta in lunghissimi e fini aghi bianchi, appiattiti, splendenti, fusibili a 71° senza decomposizione

Gr. 0,1063 di sostanza fornirono cc. 19,2 di azoto ($H_0$ = 731.815 t = 12°) ossia gr. 0,022036.

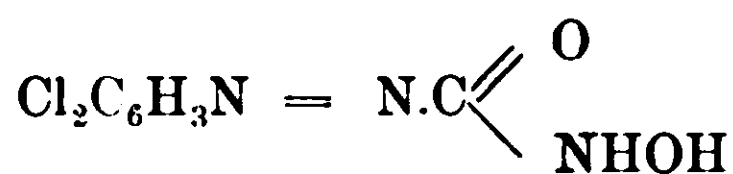
Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_7H_6N_3O_2Cl$ azoto 21,05; trovato azoto 20,73.

É discretamente solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in ligroina; poco a caldo e pochissimo a freddo in eteri di petrolio; solubile a freddo in acetone, etere, cloroformio, benzolo; molto solubile a caldo e meno a freddo in alcool.

Distillato con soluzione diluita di idrossido di sodio dà o-clorofenilazide $ClC_6H_4N_3$ volatile col vapore.

*Acido 2,4-diclorofenilazoformidrossamico.*

$$Cl_2C_6H_3N = N.C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NHOH\end{matrix}$$

Risulta dalla decomposizione in contatto di etere umido del sale di 2,4-diclorofenildiazonio del trinitrometano $(NO_2)_2$ $C{=}NOON_2C_6H_3Cl_2$ ed isolato per evaporazione del solvente e cristallizzato dall'alcool forma fini aghi bianchi a riflessi paglierini fusibili a 95° senza decomposizione.

I. Gr. 0,3002 di sost. forniscono gr. 0,3669 di cloruro di argento.

II. Gr. 0,1131 di sostanza fornirono cc. 17,8 di azoto ($H^0$ = 729 t = 12°,5) ossia gr. 0,020321.

Cioè su cento parti:

| | Trovato | | Calcolato per |
|---|---|---|---|
| | I | II | $C_7H_5N_3Cl_2O_2$ |
| Cloro | 30,26 | — | 30,34 |
| Azoto | — | 17,96 | 17,94 |

E' molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool; poco a caldo e pochissimo a freddo in eteri di petrolio ed in ligroina; solubile a freddo in cloroformio ed in benzolo; un po' solubile nell'acqua bollente.

Distillato con soluzione diluita di idrossido di sodio fornisce la *2,4-diclorofenilazide* $Cl_2C_6H_3N_3$ che è volatile col vapore e che cristallizzata dall'alcool si presenta in aghi paglierini fusibili a 54° 55° senza decomposizione.

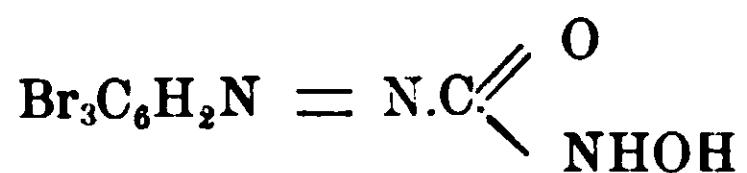
Gr. 0,0987 di sostanza fornirono cc. 18,8 di azoto ($H_0$ = 744 t = 10°), ossia gr. 0,022132.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_6H_3N_3Cl_2$ azoto 22,33; trovato azoto 22.43.

Questa azide, non ancora conosciuta. l'ho anche preparata, per controllo, dalla 2,4-dicloroanilina col metodo di Fischer [1] cioè trattando il cloruro di 2,4-diclorofenildiazonio con cloridrato di idrossilamina, neutralizzando con carbonato sodico e distillando col vapore. La 2,4-diclorofenilazide che così risulta con scarso rendimento, è identica in tutte le sue proprietà con quella che si forma dall'acido 2,4-diclorofenilazoformidrossamico ed è molto solubile in alcool a caldo e meno a freddo; solubile a freddo in tutti gli altri ordinari solventi organici. E' volatile col vapore d'acqua ed all'aria si colora alterandosi parzialmente.

*Acido 2,4,6-tribromofenilazoformidrossamico.*

$$Br_3C_6H_2N = N.C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NHOH \end{matrix}$$

Si forma, in modo analogo ai precedenti, dal sale di 2,4,6-tribromofenildiazonio del trinitrometano $(NO_2)_2C = NOON_2C_6H_2Br_3$ e si separa per la maggior parte cristallizzato dalla soluzione eterea. Purificato per cristallizzazione del tetracloruro di carbonio si presenta in prismetti bianchi con riflessi paglierini, fusibili a 171°-72° senza decomposizione.

I. gr. 0,1435 di sostanza fornirono cc. 13,2 di azoto (Ho = 733 t=11°), ossia gr. 0,015233.

II. Gr. 0,3314 di sostanza fornirono gr. 0,4645 di bromuro di argento

Cioè su cento parti

| | trovato | | calcolato per |
|---|---|---|---|
| | I | II | $C_7H_4O_2N_3Br_3$ |
| Azoto | 10,61 | - | 10,44 |
| Bromo | — | 59,95 | 59,70 |

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool, ligroina e tetracloruro di carbonio; solubile a freddo in acetone e benzolo; poco solubile in etere.

Distillato con soluzione diluita di idrossido di sodio fornisce 2, 4, 6-tribromoanilina, la quale, per quanto poco, è volatile col vapore.

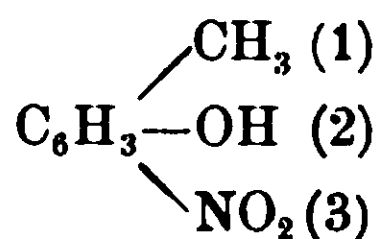
[1] Annalen *190,* 96 (1877).

Attendendomi la formazione della 2,4,6 tribromofenilazide $Br_3C_6H_2N_3$ ed avendo trovato nella letteratura dati molto discordanti su questo composto, l'ho voluto preparare appositamente seguendo le indicazioni di Forster e Fierz [1], cioè diazotando la tribromoanilina, trattando la soluzione con urea per eliminare l'acido nitroso, e poi addizionando azoturo di sodio sciolto in acqua. La tribromofenilazide che immediatamente si separa, solida, con ottimo rendimento, cristallizza dall'alcool in aghi bianchi, i quali all'aria diventano rosei, si fondono a 72° conforme ai dati dei suddetti autori.

Silberstein [2] aveva invece attribuito alla tribomofenilazide il punto di fusione 59° ottenendola però dal perbromuro di tribromodiazobenzolo mediante trattamento con ammoniaca acquosa. Inoltre mentre Silberstein asserisce che il composto è volatile col vapore, Forster e Fierz lo negano; ma io devo confermare l'asserzione del primo, poichè la 2, 4, 6-tribromofenilazide è realmente distillabile in corrente di vapore, per quanto con grande lentezza.

Il comportamento dell'acido 2, 4, 6-tribromofenilazoformidrossamico verso gli idrossidi alcalini è dunque alquanto diverso da quello degli altri termini della serie; ed anche ridotto con polvere di zinco ed acido acetico invece di fornire (per analogia coll'acido fenilazoformidroesamico il quale dà fenilidrazina) la tribromofenilidrazina $Br_3C_6H_2NH.NH_2$ dà tribromoanilina $Br_3C_6H_2NH_2$.

*Sale di o-tolildiazonio del trinitrometano* $(NO_2)_2C{=}NOON_2C_6H_4CH_3$ Questo sale, ottenuto in modo analogo ai precedenti e trattato con etere umido, vi si scioglie a poco a poco svolgendo composti nitrosi. Svaporando il solvente si ha un residuo oleoso bruno dal quale, per distillazione col vapore, si isola il 3-nitro-o-cresolo

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ OH & (2) \\ NO_2 & (3) \end{cases}$$

fusibile, dopo cristallizzazione dall'alcool acquoso, a 69°. La formazione di detto composto è facilmente spiegabile col comportamento generale dei sali di diazonio verso l'acqua.

(1) Chem. Soc. 91, 1952 (1907).
(2) Journ. f. Prakt. Chem. (2) 27. 113 (1886).

Torino - Istituto Chimico della R. Università - aprile 1916

# Sulla formazione dell'(1) fenil-(3) metil-(4) benzil-(5) pirazolone

Nota di MICHELE GIUA.

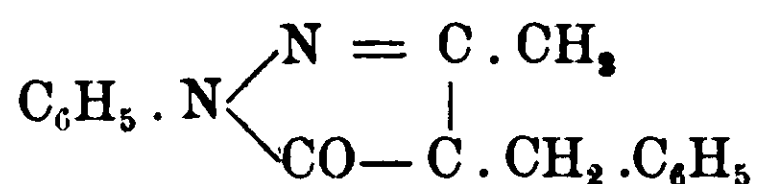
(Giunta il 1 maggio 1916)

Un metodo di sintesi generale del fenil-(5) pirazolone e dei suoi derivati. è la ben nota reazione di Knorr ([1]), che consiste nel far agire la fenilidrazina sull'etere acetacetico. Questa reazione avviene facilmente riscaldando per qualche tempo la miseela di etere acetacetico e di fenilidrazina.

Tale processo è caratteristico per molti eteri di acidi β chetonici. Anche i derivati dell'acido acetacetico del tipo

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHR \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

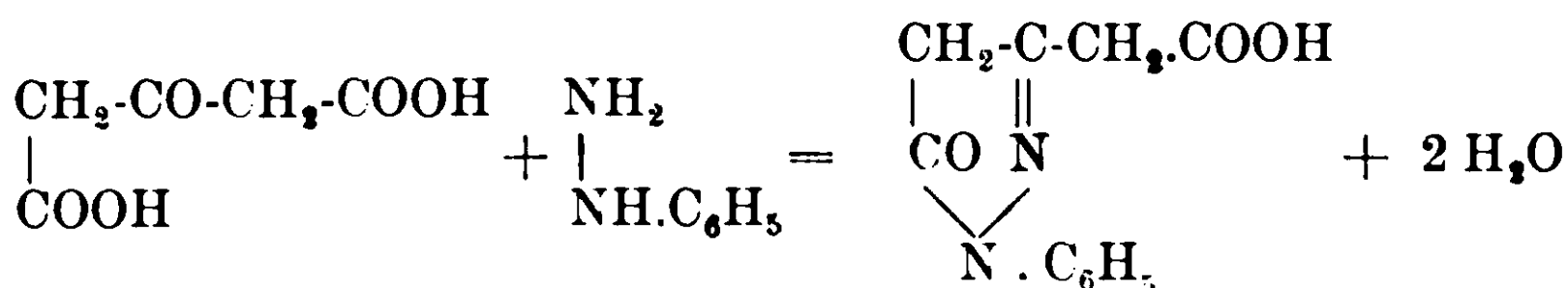
(dove R = rad. alifatico o aromatico), per azione della fenilidrazina dànno luogo più o meno facilmente alla formazione di derivati del fenil-(5) pirazolone. A. Michaelis, U. Voss e M. Greiss ([2]) condensando l'etere etilico dell'acido benzilacetacetico con la fenilidrazina a 140° ottennero l'(1) fenil-(3) metil-(4) benzil-(5) pirazolone, al quale spetta la seguente formola di costituzione:

$$C_6H_5 . N \begin{cases} N = C . CH_3 \\ \qquad\quad | \\ CO - C . CH_2 . C_6H_5 \end{cases}$$

Anche gli acidi alifatici dicarbonici β-chetonici, o i loro eteri, reagiscono con la fenilidrazina in modo simile, dando luogo alla formazione degli acidi carbonici del fenil-(5) pirazolone. H. v. Pechmann ([3]) per l'azione della fenilidrazina sull'acido acetondicarbonico ottenne l'acido metil-fenilpirazoloncarbonico. Il processo si compie in soluzione acida secondo l'equazione

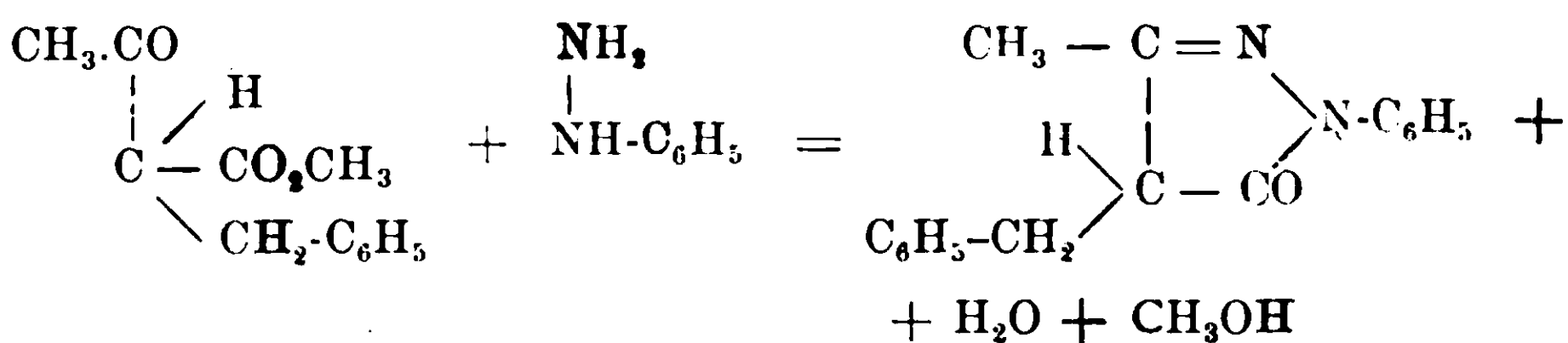
([1]) Berichte, *16*, 2597 (1883); Annalen, *238*, 147 (1887).
([2]) Berichte, *34*, 1300 (1901).
([3]) Annalen, *261*, 170 (1890); Berichte, *24*, 8252 (1891).

La formazione dell'acido fenilpirazoloncarbonico non avviene però direttamente con l'etere etilico dell'acido ossalacetico (1); la fenilidrazina, in questo caso, dà luogo alla formazione del fenilidrazone, il quale solo con ebollizione con acqua o per trattamento con acido solforico o cloridrico si trasforma nell'acido fenilpirazoloncarbonico.

In questa nota studio il comportamento degli eteri etilico e metilico dell'acido benzilacetacetico con la fenilidrazina. La formazione del fenilmetilbenzilpirazolone avviene più facilmente di quello che non lascino prevedere le ricerche di Michaelis e collaboratori poc'anzi ricordate.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\text{-}C\text{-}CH_2.COOH \\ |\quad\ \| \\ CO\ \ N \\ \ \ \diagdown\diagup \\ \ \ \ N.C_6H_5 \end{array} + 2\,H_2O$$

L'etere etilico dell'acido benzilacetacetico in soluzione alcoolica reagisce con la fenilidrazina e, con un breve riscaldamento a b. m., dopo un po' di tempo, si ottiene il fenilmetilbenzilpirazolone. L'etere metilico dello stesso acido, fin'ora sconosciuto, è stato preparato facendo reagire l'etere metilico dell'acido sodio-acetacetico col cloruro di benzile; verso la fenilidrazina si comporta come l'etere etilico.

La reazione si compie in soluzione alcoolica lievemente acetica, secondo lo schema seguente:

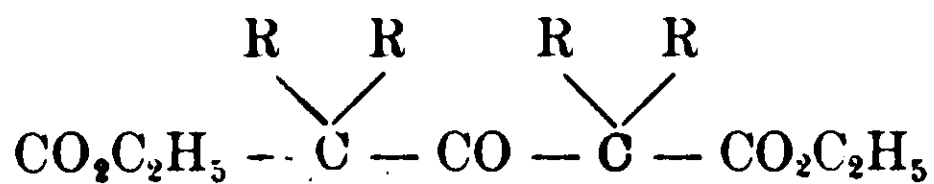
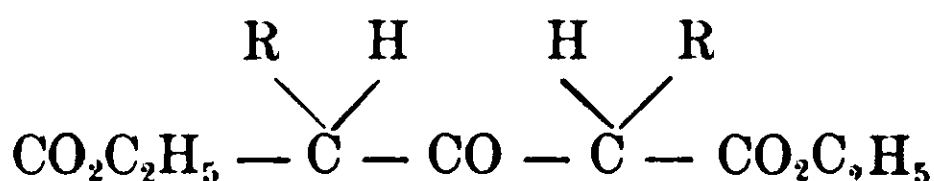
$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ \ | \ \diagup H \\ C - CO_2CH_3 \\ \ \diagdown CH_2\text{-}C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ NH\text{-}C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 - C = N \\ \qquad\ \ | \qquad \diagdown \\ \quad H\diagdown | \qquad \diagup N\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\ \ C - CO \\ C_6H_5\text{-}CH_2\diagup \end{array} + H_2O + CH_3OH$$

L'etere metilico dell'acido dibenzilacetacetico, che descrivo più oltre, non reagisce con la fenilidrazina, come l'etere dell'acido benzilacetacetico. In questo caso si è certamente in presenza d'un fenomeno d'impedimento sterico, essendo il gruppo carbonile contornato da due gruppi benzilici, capaci d'influire sulla reattività con la fenilidrazina.

(1) Cfr. W. Wislicenus: Annalen, *246*, 319 (1888).

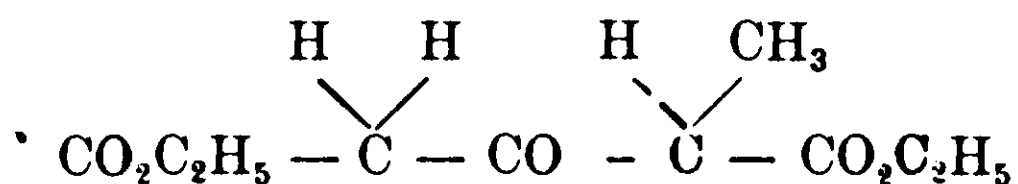
Codesto fenomeno è simile a quello notato da P. Petrenko-Kritschenko [1], con gli omologhi dell'acido acetondicarbonico. Questo scienziato ha trovato che nei derivati dell'acido acetondicarbonico del tipo

$$\begin{array}{c} \quad\quad R \;\; R \quad\quad R \;\; R \\ \quad\quad \diagdown\!\diagup \quad\quad \diagdown\!\diagup \\ CO_2C_2H_5 - C - CO - C - CO_2C_2H_5 \end{array}$$

e di quello

$$\begin{array}{c} \quad\quad R \;\; H \quad\quad H \;\; R \\ \quad\quad \diagdown\!\diagup \quad\quad \diagdown\!\diagup \\ CO_2C_2H_5 - C - CO - C - CO_2C_2H_5 \end{array}$$

il gruppo carbonile non reagisce nè con la fenilidrazina, nè col pentacloruro di fosforo.

L'etere etilico dell'acido metilacetondicarbonico

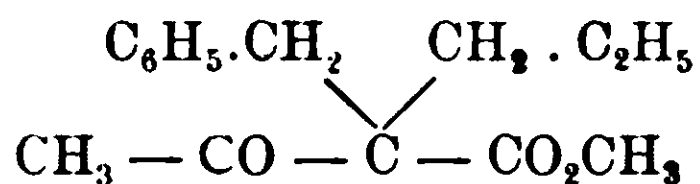
$$\begin{array}{c} \quad\quad H \;\; H \quad\quad H \;\; CH_3 \\ \quad\quad \diagdown\!\diagup \quad\quad \diagdown\!\diagup \\ CO_2C_2H_5 - C - CO - C - CO_2C_2H_5 \end{array}$$

reagisce invece con la fenilidrazina formando il fenilidrazone, da cui si può ottenere il dimetilfenilpirazolone.

Così nell'acido dibenzilacetacetico il gruppo carbonile non reagisce perchè su di esso si fa sentire l'influenza di gruppi per se stessi piuttosto « pesanti », secondo la denominazione del Bischoff, come si vede dallo schema seguente

$$\begin{array}{c} \quad\quad C_6H_5.CH_2 \;\; CH_2 . C_6H_5 \\ \quad\quad \diagdown\!\diagup \\ CH_3 - CO - C - CO_2CH_3 \end{array}$$

---

*Etere metilico dell'acido benzilacetacetico.*

$$CH_3 . CO . CH \, (CH_2 . C_6H_5) . CO_2CH_3$$

Gr. 58 di etere metilico dell'acido acetacetico ($^1/_2$ mol.) si versarono in una soluzione di gr. 5,75 di sodio ($^1/_4$ atom.) sciolti in cc. 80 di alcool metilico, raffreddando con acqua; indi si aggiunsero gr. 31,8 di cloruro di benzile ($^1/_4$ mol.). Si ebbe subito uno sviluppo di calore e poco dopo si separò abbondantemente del cloruro di sodio.

[1] Berichte, *28*, 3203 (1895).

Dopo un riscaldamento a b. m. per due ore circa si versò in acqua la soluzione e si estrasse con etere, che si trattò con solfato sodico anidro. Per evaporamento della soluzione eterea si ottenne un residuo oleoso che si distillò frazionatamente a pressione ridotta.

A 15 mm. di pressione si ebbero le seguenti frazioni:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. — | Fra 85-120° | gr. | 21 |
| II. — | » 120-180° | » | 6 |
| III. — | » 180-182° | » | 35 |
| IV. — | Residuo | » | 4,5. |

Nella frazione I si raccolse l'eccesso di etere metilico dell'acido acetacetico, mentre il prodotto principale (fr. III) è costituito dall'etere metilico dell'acido benzilacetacetico. (Rendimento 80 °/₀ del teorico). Quest'etere è un olio che a 17° ha la densità di 1.091.

All'analisi:

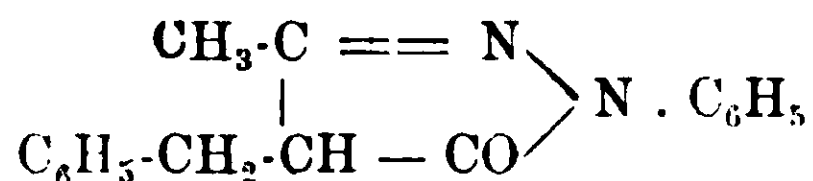
Gr. 0,1336 di sostanza: gr. 0,3410 $CO_2$, gr. 0,0836 $H_2O$.

Per $C_{12}H_{14}O_3$ (206) Calcolato C °/₀ 69,9, H °/₀ 6,8.

Trovato C °/₀ 69,91, H °/₀ 6,94.

La soluzione alcoolica di questa sostanza dà con cloruro ferrico una colorazione violetta.

*(1)-fenil-(3) metil-(4) benzil-(5) pirazolone.*

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C == N \diagdown \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad \rangle N \,.\, C_6H_5 \\ C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH - CO \diagup \end{array}$$

Fu preparato trattando sia l'etere etilico che quello metilico dell'acido benzilacetacetico con fenilidrazina. A gr. 22 di etere etilico sciolti in 10 cc. di alcool si aggiunsero gr. 10,8 di fenilidrazina e 10 cc. di acido acetico. Dopo riscaldamento a b. m. per circa 10' si lasciò stare per una notte. Si precipitò una sostanza che spremuta fra carta e cristallizzata da alcool etilico fuse a 136°. Questa sostansa cristallizza in lamelle bianche lucenti; è solubile negli alcali.

Una determinazione di azoto col metodo Kjeldahl dette i seguenti resultati:

Per gr. 0,3725 di sostanza si adoperarono cc. 27,5 di $H_2SO_4$ $N_{/10}$.

Per $C_{17}H_{16}ON_2$ (264) Calcolato N °/₀ 10,6; trovato N °/₀ 10,15.

Seguendo lo stesso procedimento, con l'etere metilico si ottenne la stessa sostanza. Essa è identica a quella preparata da Walker ([1]) e da Michaelis ([2]). Secondo I. Guareschi ([3]) il fenilmetilbenzilpirazolone fonde à 140°.

*Etere metilico dell'acido dibenzilacetacetico.*

$$CH_3 . CO . C (CH_2 . C_6H_5)^2 . CO_2CH_3$$

Gr. 14,5 di etere metilico dell'acido acetacetico si versarono in una soluzione di gr. 5,75 di sodio sciolti in 100 cc. di alcool metilico, aggiungendo a poco a poco gr. 31,8 di cloruro di benzile. Si riscaldò a b. m. per circa 3 ore. La sostanza oleosa, estratta con etere, fu distillata nel vuoto. Il prodotto principale a 18 mm. di pressione bolle fra 235–238°, ma insieme a questo, si ottiene alquanto etere dell'acido benzilacetacetico.

La sua densità è $D_{20}$ = 1,125.

Gr. 0,172 di sostanza: gr. 0,4846 $CO_2$; gr. 0,0971 $H_2O$.

Per $C_{19}H_{20}O_3$ (296) Calcolato C % 77,03, H % 6,7.

Trovato C % 76,83, H % 6,33

La soluzione alcoolica dà con cloruro ferrico una colorazione rossa oscura.

([1]) Amer. chem. Journ. *16*, 442 (1894).

([2]) Loc. cit.

([3]) I. Guareschi: Nuova Enciclopedia di Chimica, voi. IV, p. 42. Torino 1906.

Roma — Laboratorio chimico della Sanità Pubblica.

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# Sulla costituzione degli azossicomposti

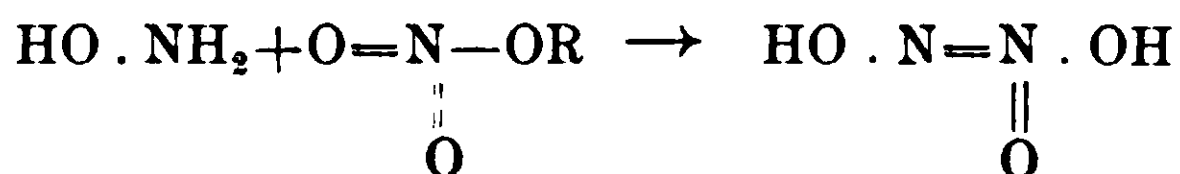
Nota di A. ANGELI

(Giunta il 29 giugno 1916).

In questi ultimi anni vennero fatte diverse comunicazioni sopra questo argomento, le quali si riferiscono a ricerche eseguite in gran parte insieme coi dottori Luigi Alessandri, Bruno Valori e Mario Ajazzi-Mancini; e siccome i fatti trovati sono oramai numerosi, così giudico opportuno di riunirli in questa Nota alla scopo principalmente di poter meglio coordinare e discutere i risultati delle esperienze finora eseguite.

## Alcuni prodotti che hanno struttura analoga a quella degli azossicomposti aromatici.

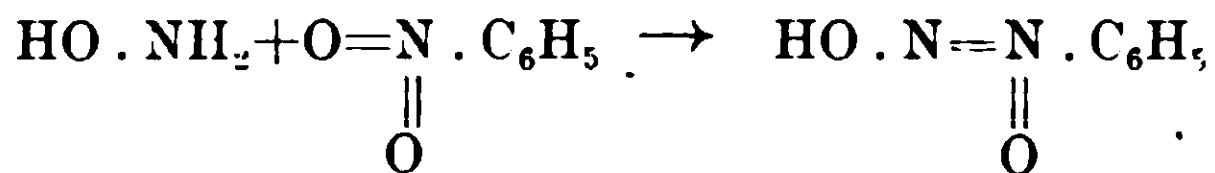
Come ho avuto occasione di riferire a suo tempo, gli eteri dell'acido nitrico, in presenza di etilato sodico, reagiscono sull'idrossilammina in modo analogo agli eteri degli acidi carbossilici. per dare il sale sodico dell'*acido nitroidrossilamminico*:

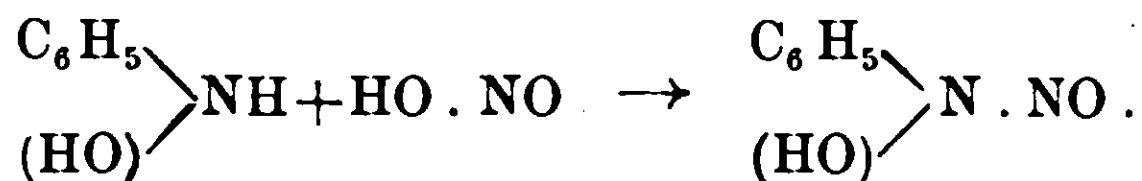
$$HO.NH_2 + O{=}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}{-}OR \rightarrow HO.N{=}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}.OH$$

Siccome si tratta di un processo di condensazione che si compie essenzialmente fra i due residui

$$-NH_2 \text{ e } -NO_2,$$

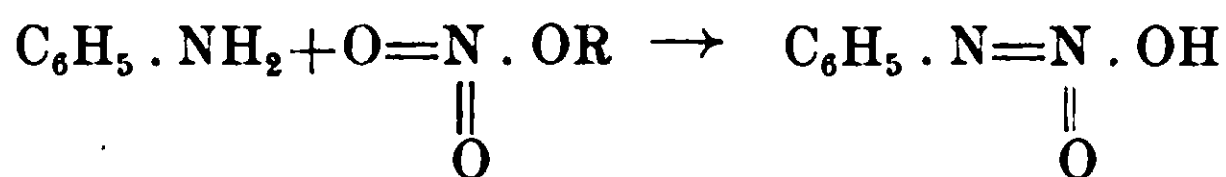
era chiaro che una reazione analoga era da aspettarsi che avvenisse anche fra idrossilammina ed i veri nitroderivati, ovvero anche fra amminocomposti ed eteri dell'acido nitrico. L'esperienza ha subito confermato le mie previsioni.

Idrossilammina e nitrobenzolo infatti, in presenza di etilato sodico, si combinano con tutta facilità, per dare un prodotto che io ho riguardato come l'*ossima del nitrobenzolo*.

$$HO.NH_2 + O{=}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}.C_6H_5 \rightarrow HO.N{=}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}.C_6H_5$$

ma che d'altra parte si dimostrò identico alla cosiddetta nitrosofenilidrossilammina ottenuta per la prima volta da Wohl ([1]) e poco dopo da E. Bamberger ([2]), per azione dell'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina:

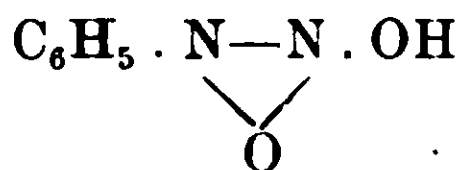
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (HO) \end{matrix} \!\!> NH + HO \cdot NO \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ (HO) \end{matrix} \!\!> N \cdot NO \,.$$

Ma più avanti dirò per quali ragioni si debba preferire la formola di struttura da me proposta per questa sostanza.

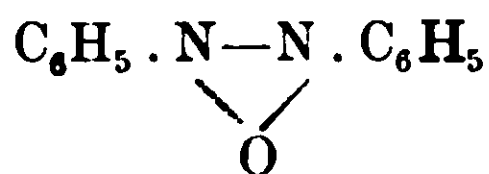
Reciprocamente, io ho trovato pure che anche anilina e nitrato di etile reagiscono in modo perfettamente analogo, sebbene il processo sia assai più lento:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + O{=}\underset{\substack{\| \\ O}}{N} \cdot OR \rightarrow C_6H_5 \cdot N{=}\underset{\substack{\| \\ O}}{N} \cdot OH$$

per dare i sali dell'*acido diazobenzolico*, che rappresenta la forma tautomera della fenilnitrammina:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2 \,,$$

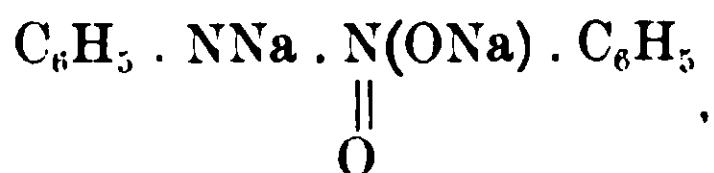
Ora, siccome taluni chimici attribuiscono all'acido diazobenzolico la forma ([3]).

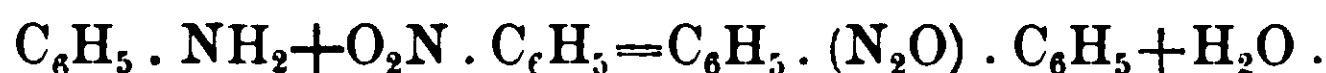
$$C_6H_5 \cdot N{-}N \cdot OH \quad (\text{N}{-}\text{N ponte } \text{O})$$

che Bamberger e Baudisch ([4]) vorrebbero assegnare perfino alla stessa nitrosofenilidrossilammina (nel qnal caso si finirebbe con l'attribuire una stessa struttura a due prodotti completamente diversi) subito si vede che queste sostanze stanno in rapporto molto stretto con gli *azossicomposti aromatici,* nei quali pure, in modo del tutto arbitrario perchè mancante di ogni base sperimentale, viene ammessa l'esistenza dell'anello:

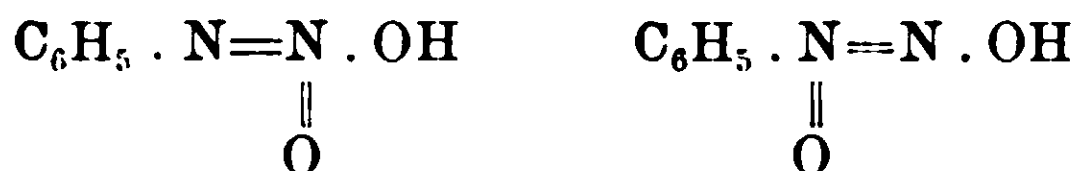
$$C_6H_5 \cdot N{-}N \cdot C_6H_5 \quad (\text{N}{-}\text{N ponte } \text{O})$$

([1]) Berliner Berichte, *27*, pag. 1435.
([2]) Ibid, *27*, pag. 1553.
([3]) Hantzsch, Berliner Berichte, *35*, pag. 258.
([4]) Ibid *42*, pag. 3572.

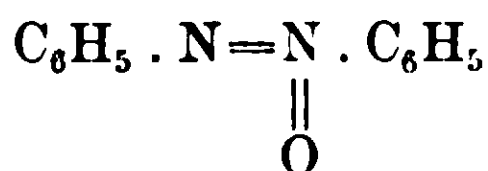
Ammesse perciò vere le formole da me prima stabilite, ne veniva la consegueza che anche all'azossibenzolo doveva aspettarne una analoga.

Ed anche quest'altra mia supposizione ha subito avuto una certa conferma, giacchè, facendo agire l'anilina sul nitrobenzolo, in presenza di sodio metallico, ho avuto un sale sodico, probabilmente della forma:

$$C_6H_5 \,.\, NNa \,.\, \underset{\overset{\|}{O}}{N}(ONa) \,.\, C_6H_5 \,,$$

il quale in presenza di acqua in parte viene idrolizzato nei snoi componenti, anilina e nitrobenzolo, ed in parte si trasforma in azossibenzolo:

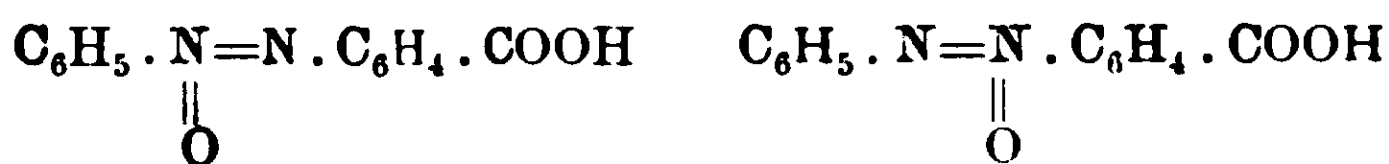
$$C_6H_5 \,.\, NH_2 + O_2N \,.\, C_6H_5 = C_6H_5 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_5 + H_2O \,.$$

Per analogia alle formole da me proposte per le sostanze precedenti [1]:

$$C_6H_5 \,.\, N = \underset{\overset{\|}{O}}{N} \,.\, OH \qquad C_6H_5 \,.\, N = \underset{\overset{\|}{O}}{N} \,.\, OH$$

ne veniva la conseguenza che anche all' azossibenzolo ordinario si dovesse attribuire la struttura:

$$C_6H_5 \,.\, N = \underset{\overset{\|}{O}}{N} \,.\, C_6H_5$$

[1] L'acido diazobenzolico fornisce per azione del diazometano l'O-etere, identico a quello che si ha anche dal sale d'argento. In buona armonia con queste formole stanno anche i valori delle costanti di affinità di queste sostanze, determinati da Hantzsch (Berliner Berichte, *35*, pag. **266**):

| | |
|---|---|
| acido diazobenzolico | $K = 2{,}3 \,.\, 10^{-5}$ |
| nitrosofenilidrossilammina | $K = 5 \,.\, 10^{-6}$ . |

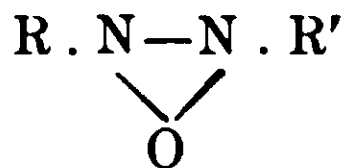
Il primo è un acido circa quattro volte più forte della seconda. Una stessa differenza era da aspettarsi per i due acidi da noi preparati:

$$C_6H_5 \,.\, \underset{\overset{\|}{O}}{N} = N \,.\, C_6H_4 \,.\, COOH \qquad C_6H_5 \,.\, N = \underset{\overset{\|}{O}}{N} \,.\, C_6H_4 \,.\, COOH$$

Ma la loro grande insolubilità in acqua non ha permesso di sottoporli a misure di conducibilità elettrica.

e perciò ho subito cercato di verificare in altro modo e, più sicuro, l'esattezza delle mie vedute. Era evidente che per portare qualche luce in favore dell'una o dell'altra ipotesi era necessario di prendere in attento esame gli *azossicomposti misti*, vale a dire quelli che contengono due radicali diversi, i quali dovevano esistere in *una sola forma* secondo lo schema finora usato:

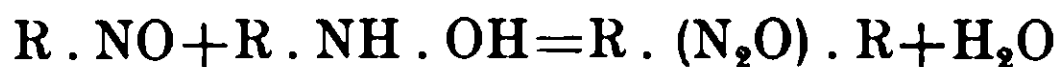
$$\begin{array}{c} R\,.\,N\!-\!N\,.\,R' \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{array}$$

ovvero di *due forme diverse*:

$$\begin{array}{cc} R\,.\,N{=}N\,.\,R' & R\,.\,N{=}N\,.\,R' \\ \| & \| \\ O & O \end{array}$$

se erano esatte le considerazioni da cui sono partito.

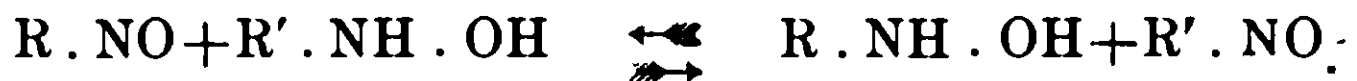
Ma a questo punto mi sono imbattuto in difficoltà che in sulle prime mi si erano presentate come insormontabili, giacchè gli azossicomposti misti erano sostanze difficilmente accessibili, e poi perchè era possibile ottenerli in una maniera soltanto, la quale in ogni caso aveva condotto ad una sola delle forme eventualmente possibili.

Il metodo proposto da Bamberger [1], che consiste nel far reagire i nitrosoderivati sulle corrispondenti idrossilammine:

$$R\,.\,NO+R\,.\,NH\,.\,OH=R\,.\,(N_2O)\,.\,R+H_2O$$

e che si presta così bene ed è di indole così generale, più non si applica quando sopra un dato nitrosoderivato si faccia reagire una idrossilammina contenente un radicale diverso; invece di ottenere l'azossicomposto misto, si perviene al miscuglio di due azossicomposti a radicali uguali:

$$2R\,.\,NO+2R'\,.\,NH\,.\,OH \rightarrow R\,.\,(N_2O)\,.\,R+R'\,.\,(N_2O)\,.\,R',$$

il quale fatto, molto probabilmente, è dovuto ad una precedente trasformazione che si potrà rappresentare per mezzo dello schema:

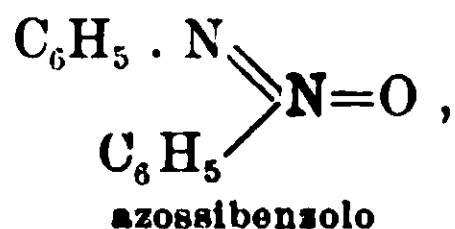
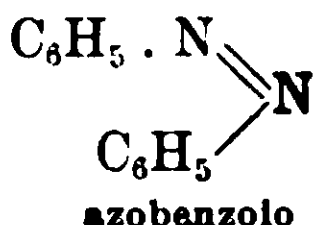
$$R\,.\,NO+R'\,.\,NH\,.\,OH \rightleftarrows R\,.\,NH\,.\,OH+R'\,.\,NO.$$

Per tutte queste ragioni ho dovuto incominciare dallo stabilire un

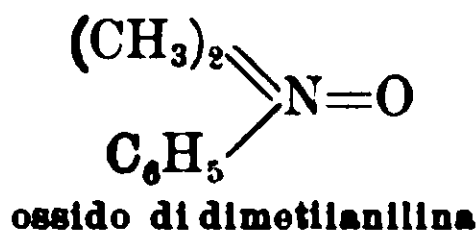
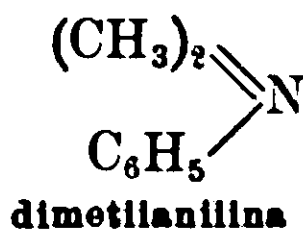
**Nuovo metodo di preparazione degli azossicomposti**

che permettesse di preparare queste sostanze per altra via, e che fosse anche di aplicazione generale.

[1] Berliner Berichte, *30*, pag. 2278.

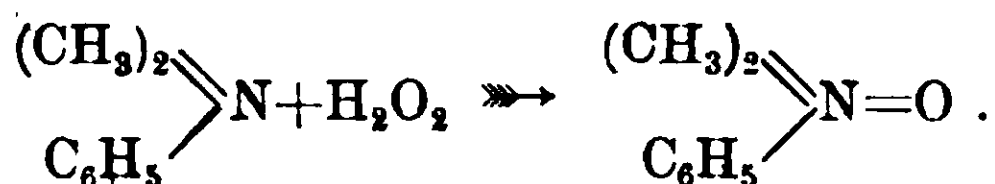
Comparando un azoderivato con il corrispondente azossicomposto, secondo la formola da me data:

$$\underset{\text{azobenzolo}}{\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!\!> N} \qquad \underset{\text{azossibenzolo}}{\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!\!> N = O} ,$$

subito si comprende che le due sostanze dovevano stare fra di loro nello stesso rapporto di una ammina terziaria con il rispettivo ossido:

$$\underset{\text{dimetilanilina}}{\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!\!> N} \qquad \underset{\text{ossido di dimetilanilina}}{\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!\!> N = O}$$

E perciò era da aspettarsi che, seguendo un processo analogo, anche gli azossicomposti si dovessero poter preparare per ossidazione dei corrispondenti azoderivati. Esaminando però i lavori originali che riguardano questo argomento, ho subito notato che i dati in proposito sono quanto mai scarsi ed incerti, e che in ogni caso si tratta di ossidazioni energiche, compiute per mezzo di ossidanti forti ed a temperature elevate. Così, a proposito dell'ossidazione dell azobenzolo si trova questo solo accenno di H. Petriew (¹), che risale all'anno 1873: « ossidando l'azobenzolo in soluzione acetica con acido cromico a 150-250⁰ si ottiene azossibenzolo ». Per i composti che Willgerodt (²) ottenne per azione dell'acido nitrico fumante sopra alcuni azoderivati, e che egli riguardava come azossicomposti, venne in seguito riconosciuto che ad essi spetta una costituzione del tutto diversa (³). La reazione procede meglio in un caso studiato da Werner e Stiasny (⁴), i quali, facendo reagire l'acido nitrico rosso e fumante sul paradinitroabenzolo, hanno ottenuto il paradinitroazossibenzolo. Si comprende subito, però, che per questo mezzo si può pervenire solamente a derivati nitrici; e, come si vedrà più avanti. non si sarebbe egualmente raggiunto lo scopo, giacchè, come abbiamo trovato poi, i reattivi troppo energici, quali l'acido cromico e l'anido nitrico fumante, possono in alcuni casi trasformare un azossicomposto nella sua forma isomera.

(¹) Ibid., *6*, pag. 557.
(²) Journal für pr. Chem. (2) *44*, pagg. 77 e seg.
(³) Ibid. (2) *55*, pag. 395.
(⁴) Berliner Berichte, *32*, pag. 3256.

Allora sono andato in cerca di un processo di ossidazione più mite, che si compiesse a bassa temperatura e che, in seguito a reazioni secondarie, non desse origine a prodotti di sostituzione, come nel caso studiato da Werner e Stiasny; e mi è stato possibile di raggiungere lo scopo applicando precisamente agli azoderivati il metodo che permette di ossidare le ammine terziarie negli ossidi corrispondenti, e che, come è noto, consiste nell'impiego dell'acqua ossigenata:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>N + H_2O_2 \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>N{=}O\ .$$

Ho sciolto infatti l'azobenzolo in acido acetico glaciale, ed alla soluzione ho aggiunto eccesso di acqua ossigenata al 30 % ( per queste ricerche venne sempre adoperato il peridrol della Casa Merck di Darmstadt). Il liquido, dapprima rosso, a temperatura ordinaria, dopo qualche giorno, è diventato giallo chiaro; e ciò significa che l'ossidazione è compiuta. Riscaldando invece a b. m. la reazione, naturalmente, procede molto più rapida, tanto che basta solo qualche ora per vederla effettuata. Si versa allora in acqua la soluzione acetica e così, si separa l'azossibenzolo purissimo, identico a quello ordinario. Non ho potuto notare la formazione dell'isomero descritto da A. Reissert [1]. L'ossidazione è completa.

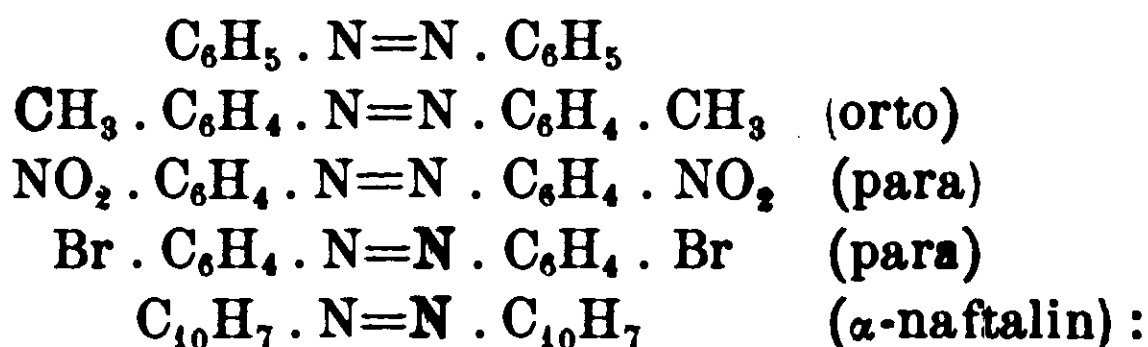
Stabilito cosi che l'ossidazione dell'azobenzolo:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5 + H_2O_2 = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5 + H_2O$$

procede in modo netto e quantitativo, ho fatto subito alcuni saggi per determinare se la reazione è di indole generale. L'esperienza è stata favorevole; e perciò abbiamo senz'altro incominciato dal verificare che:

**Gli azoderivati simmetrici forniscono, per ossidazione, una sola forma di azossicomposti.**

A tale scopo, vennero trattati con acqua ossigenata, e sempre in soluzione acetica, i seguenti azoderivati simmetrici:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5$$
$$CH_3 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . CH_3 \quad \text{(orto)}$$
$$NO_2 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 \quad \text{(para)}$$
$$Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br \quad \text{(para)}$$
$$C_{10}H_7 . N{=}N . C_{10}H_7 \quad (\alpha\text{-naftalin}):$$

(1) Berliner Berichte, *42*. pag. 1364.

ed in ogni caso gli azossicomposti si dimostrarono perfettamente identici a quelli già noti, e perciò preparati secondo i metodi precedentemente seguiti ([1]).

A questo riguardo dirò fin da ora che la velocità di ossidazione varia in modo notevole, a seconda della natura dei residui aromatici presenti nella molecola. Mentre con l'azobenzolo ordinario e coi suoi derivati bromurati, carbossilico e solfonico, operando a caldo, l'ossidazione è completa in un intervallo di tempo che va da una a poche ore, col paranitroazobenzolo procede molto più lenta e diviene lentissima nel caso del parabinitroazobenzolo, tanto che sono necessari parecchi giorni di riscaldamento, non solo, ma bisogna anche aggiungere, di quando in quando, nuovo acido acetico ed acqua ossigenata, perchè il liquido evapora e l'ossidante si scompone. Non tutti i derivati nitrici però si comportano nello stesso modo, giacchè nel caso del trinitro-composto:

$$C_6H_5 \,.\, N{=}N \,.\, C_6H_2(NO_2)_3 \quad (2\text{-}4\text{-}6)$$

essa procede nuovamente rapida, ed in seguito diremo anche per quale probabile causa ciò avvenga.

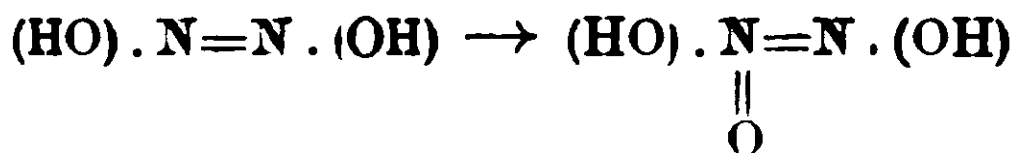
Ancora non abbiamo stabilito se il processo di ossidazione sia determinato direttamente dall'acqua ossigenata. In soluzione acetica, esso procede sempre nello stesso modo; ma quando abbiamo tentato di ossidare l'acido:

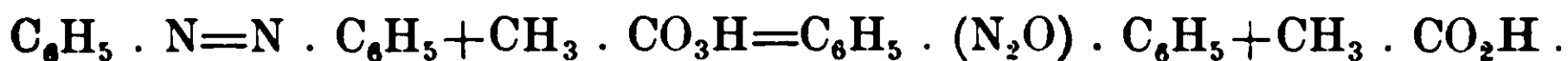
$$C_6H_5 \,.\, N{=}N \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_3H \quad \text{(para)}$$

in soluzione acquosa (perchè solubilissimo in acqua) ed a caldo, il liquido si è annerito, e si ottenne un prodotto sciropposo che non volle cristallizzare. Invèce, in soluzione acetica, anche a caldo, si ottenne nettamente l'azossicomposto corrispondente, e ciò condurrebbe a supporre che acqua ossigenata ed acido acetico reagiscano dapprima fra di loro per dare l'acido peracetico:

$$CH_3 \,.\, CO_3H\,,$$

([1]) Ho già iniziato esperienze per vedere se è possibile anche di ossidare l'acido iponitroso nell'acido nitroidrossilamminico da me scoperto:

$$(HO) \,.\, N{=}N \,.\, (OH) \longrightarrow (HO) \,.\, \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}{=}N \,.\, (OH)$$

scoperto da Adolfo von Baeyer e V. Villiger ([1]) e studiato recentemente da I. d'Ans e W. Frey ([2]); ed indurrebbe anche a ritenere che sia precisamente questa la sostanza che ossida gli azoderivati, forse in seguito alla intermedia formazione di un sale dell'acido perossigenato:

$$C_6H_5 \, . \, N{=}N \, . \, C_6H_5 + CH_3 \, . \, CO_3H = C_6H_5 \, . \, (N_2O) \, . \, C_6H_5 + CH_3 \, . \, CO_2H \, .$$

I liquidi infatti hanno l'odore pungentissimo, caratteristico dell'acido peracetico.

Subito dirò che, giovandosi di opportune reazioni, è stato anche possibile ottenere azoderivati isomeri ([3]) ed anche azossicomposti isomeri ([4]); ma, senza dubbio, si tratta di forme che si devono considerare come stereoisomere, giacchè l'una si può facilmente trasformare nell'altra, con l'aiuto dei soliti mezzi che vengono adoperati in questi casi, quali piccolissime quantità di alogeni o di acidi alogenati, innalzamento di temperatura, ecc.

Così per l'azobenzolo sono conosciute le due forme, alle quali Bruni ([5]) ha assegnato la configurazione:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 \, . \, N & \\ \quad\;\; \| & \\ \quad\;\; N \, . \, C_6H_5 & \end{array} \qquad \begin{array}{l} N \, . \, C_6H_5 \\ \| \\ N \, . \, C_6H_5 \end{array}$$

azobenzolo ordinario — azobenzolo di G. e R. Gortner

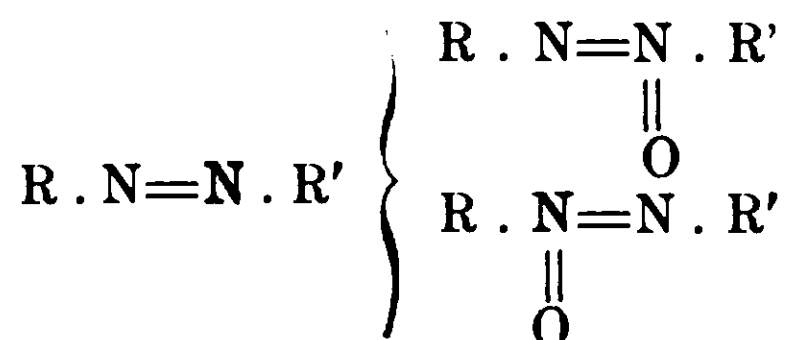
i quali corrisponderanno ai due azossibenzoli:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \, . \, N \\ \qquad\;\; \| \\ \quad O{=}N \, . \, C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\; N \, . \, C_6H_5 \\ \qquad\; \| \\ O{=}N \, . \, C_6H_5 \end{array}$$

Una volta stabiliti questi fatti, che per noi erano di importanza fondamentale, abbiamo esteso lo studio agli azoderivati asimmetrici: e qui abbiamo dovuto superare nuove difficoltà, giacchè gli azossicomposti misti, come si è già detto, sono noti in numero quanto mai limitato, e, naturalmente, sempre in una forma sola. Se nel caso delle ammine terziarie, che contengono un solo atomo di azoto, è possibile un solo ossido, prescindendo dai casi di stereoisomeria studiati da

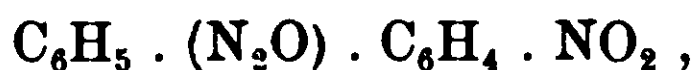
([1]) Berliner Berichte, *33*, pag. 2483.
([2]) Ibid., *45*, pag. 1845.
([3]) Journal Am. Chem. Soc., *32*, pag. 1294.
([4]) Berliner Berichte, *42*, pag. 1364.
([5]) Memorie Lincei, vol. IX, fasc. 3°, pag. 61.

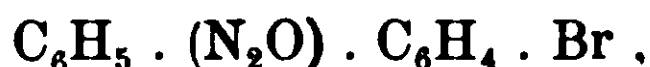
Meisenheimer [1], è chiaro che agli azoderivati asimmetrici, che contengono due atomi di azoto, secondo le nostre vedute, dovevano corrispondere due diverse forme di ossido, vale a dire due differenti azossicomposti:

$$R.N{=}N.R' \left\{ \begin{array}{l} R.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.R' \\ R.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.R' \end{array} \right.$$

che dovevano anche presentare un comportamento chimico diverso. Anche in questo caso ho potuto constatare che, conformemente a quanto avevo preveduto,

**Agli azoderivati asimmetrici corrispondono due differenti azossicomposti.**

Allo scopo di semplificare la ricerca, per le nostre esperienze siamo partiti da due dei più facilmente accessibili azossibenzoli misti: il paranitroazossibenzolo di Zinin, che fonde a 152°,

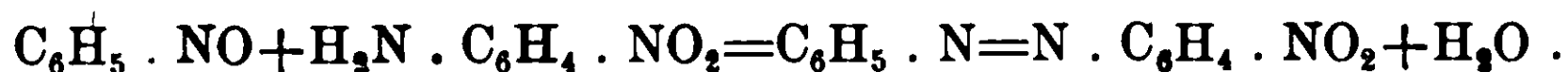
$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 ,$$

ed il parabromoazossibenzolo,

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br ,$$

che noi stessi preparammo per la prima volta, facendo reagire il bromo sopra l'azossibenzolo: purissimo, fondeva a 73°.

Si trattava perciò di vedere se per ossidazione degli azoderivati corrispondenti,

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2$$
$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . Br ,$$

si perveniva alla stessa sostanza, oppure ad un isomero, ovvero ancora, ad un miscuglio di due forme diverse. Il primo di questi due azoderivati non era ancora noto; ma facilmente l'ottenemmo giovandoci dell'elegante sintesi di A. von Baeyer, che consiste nel far reagire il nitrosoderivato sopra l'ammina:

$$C_6H_5 . NO + H_2N . C_6H_4 . NO_2 = C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 + H_2O .$$

Si presenta in lamine rosse, che rassomigliano all'azobenzolo e fondono a 135°.

[1] Liebig's Annalen, *385*, pag. 117.

L'ossidazione con acqua ossigenata, nel modo prima descritto, ci condusse ben presto al risultato desiderato, perchè:

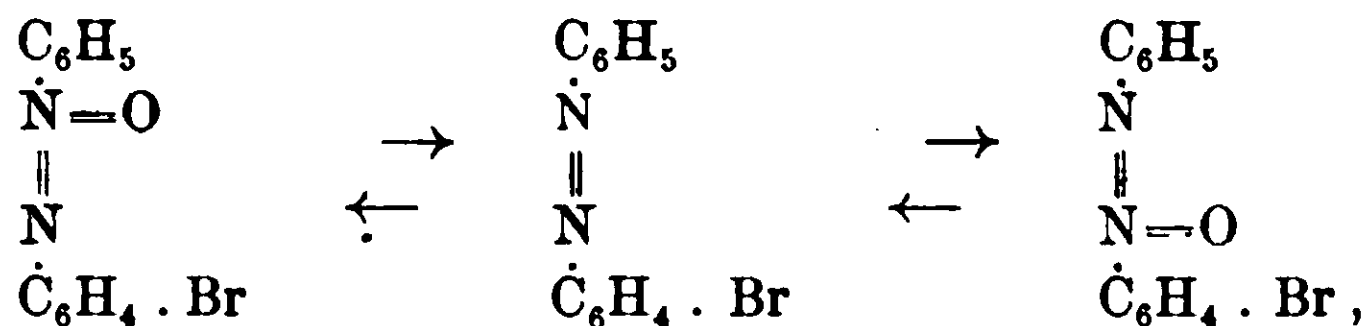
1°) dal paranitroazobenzolo si ebbe un paranitroazossibenzolo differente da quello di Zinin;

2°) dal parabromoazobenzolo si ebbe un miscuglio di due azossicomposti, vale a dire un parabromoazossibenzolo che fonde a 73° ed identico a quello cui prima si è accennato, assieme ad un isomero, meno solubile e che fonde a 94°. Entrambe queste due coppie, per riduzione, conducono agli azocomposti di partenza.

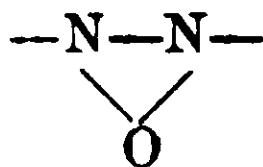
Gli stessi fatti si sono ripetuti nell'ossidazione di tutti gli altri azoderivati asimmetrici, come si vedrà meglio più avanti.

I nuovi isomeri hanno un comportamento chimico che è fra di loro completamente diverso e non si possono trasformare gli uni negli altri utilizzando i soliti mezzi che a questo scopo vengono adoperati nel caso degli stereoisomeri. In due casi ci è riuscito di trasformare uno degli isomeri nell'altro: ma l'inverso non ci fu possibile; ma qui si tratta, senza dubbio, di processi di ossidazione, perchè dovemmo ricorrere all'impiego dell'acido cromico.

Passando attraverso l'azocomposto, la trasformazione si può effettuare facilmente:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \dot{N}{=}O \\ \| \\ N \\ \dot{C}_6H_4\,.\,Br \end{array} \begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \end{array} \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \dot{N} \\ \| \\ N \\ \dot{C}_6H_4\,.\,Br \end{array} \begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \end{array} \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \dot{N} \\ \| \\ N{=}O \\ \dot{C}_6H_4\,.\,Br\,, \end{array}$$

ma, come si vede, non si tratta di una trasformazione diretta.

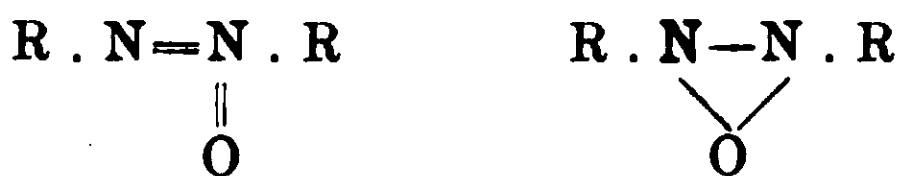
È ben vero che coloro i quali malvolentieri si rassegnano ad abbandonare lo schema finora preferito:

$$\begin{array}{c} -N-N- \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array}$$

potrebbero anche pensare che ai nuovi isomeri da me scoperti sieno anche da attribuirsi le due formole:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,R \\ \| \\ O \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,N{-}N\,.\,C_6H_4\,.\,R \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array}$$

ma tale supposizione è, senz'altro, da escludersi, giacchè le stesse

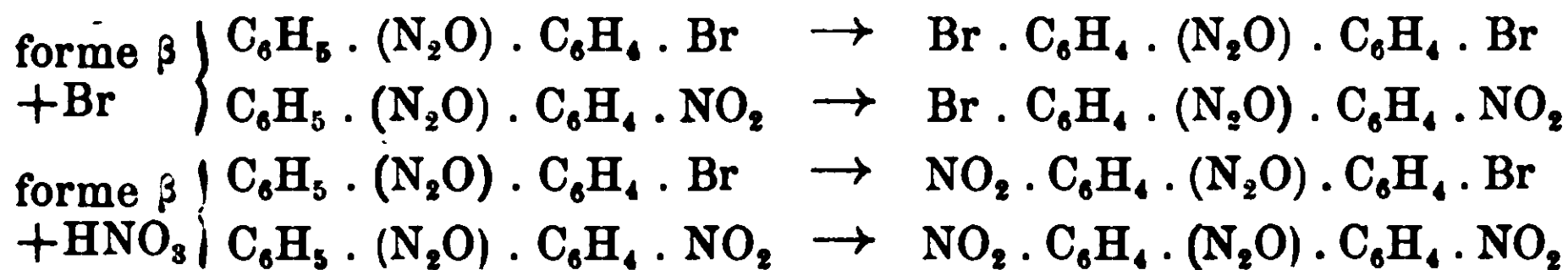
due formole di struttura sarebbero egualmente possibili anche nel caso di due residui aromatici eguali:

$$R.N{=}N.R \quad (\text{con } O \text{ legato con doppio legame}) \qquad R.N{-}N.R \quad (\text{con } O \text{ a ponte})$$

il che è in contraddizione coi risultati delle nostre esperienze.

**Il comportamento dei nuovi isomeri e la trasposizione di Wallach.**

Siccome si tratta sempre di differenze dello stesso genere, consideriamo uno dei casi più semplici, quello del parabromoazossibenzolo, che fonde a 73° (aghi giallo-chiari) e che indicherò con forma α. e quello dell'isomero, che fonde a 94° (lamine splendenti, dello stesso colore) e che chiamerò forma β. La differenza nel punto di fusione, come si vede, è notevole; e del pari notevole è la loro differenza di solubilità. La forma che fonde ad una temperatura più alta, è meno solubile dell'altra; entrambe cristallizzano nel sistema trimetrico ma *non sono isomorfe;* la forma β, esposta alla luce, diviene facilmente gialla e poi bruna (forse perchè si trasforma in un ossiazocomposto isomero) e la forma α, si colora con molto maggiore difficoltà. Il paranitroazossibenzolo di Zinin (forma α) rimane perfettamente inalterato anche se esposto per settimane e mesi al sole dell'estate; l'isomero da noi scoperto invece (forma β), si colora in rosso dopo pochi minuti: e, dopo qualche giorno di esposizione al sole, assume l'aspetto della polvere di minio. Non si tratta però di un caso di fototropia. Il colore rosso non è solubile negli alcali, e ciò rende poco probabile che si sia formato un ossiazocomposto. Anche rispetto ai diversi reattivi, il contegno delle coppie di isomeri è completamente diverso. Le forme β, per trattamento con bromo, ovvero con acido nitrico (d = 1,45), forniscono, rispettivamente, parabromo, ovvero paranitroderivati:

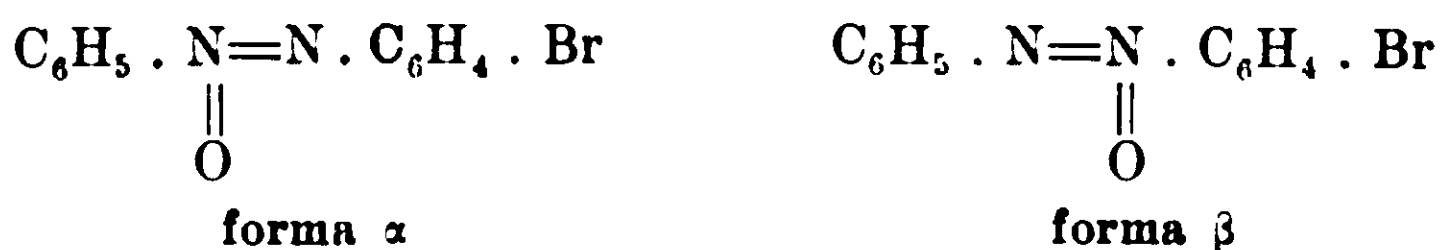
$$\text{forme } \beta + Br \left\{ \begin{array}{lcl} C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br & \rightarrow & Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \\ C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 & \rightarrow & Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 \end{array} \right.$$

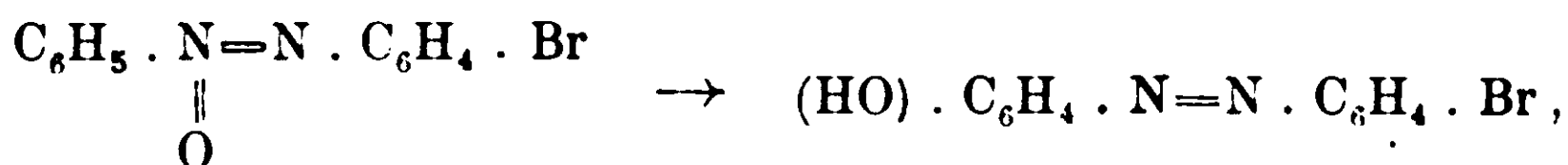
$$\text{forme } \beta + HNO_3 \left\{ \begin{array}{lcl} C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br & \rightarrow & NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \\ C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 & \rightarrow & NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 \end{array} \right.$$

Invece, le forme α, a parità di condizioni, si mantengono perfettamente inalterate.

È noto che l'azossibenzolo, come molti anni or sono ha scoperto Wallach ([1]), per azione dell'acido solforico concentrato, facilmente subisce una trasposizione intramolecolare, trasformandosi nell'isomero p-ossiazobenzolo:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4(OH)$$

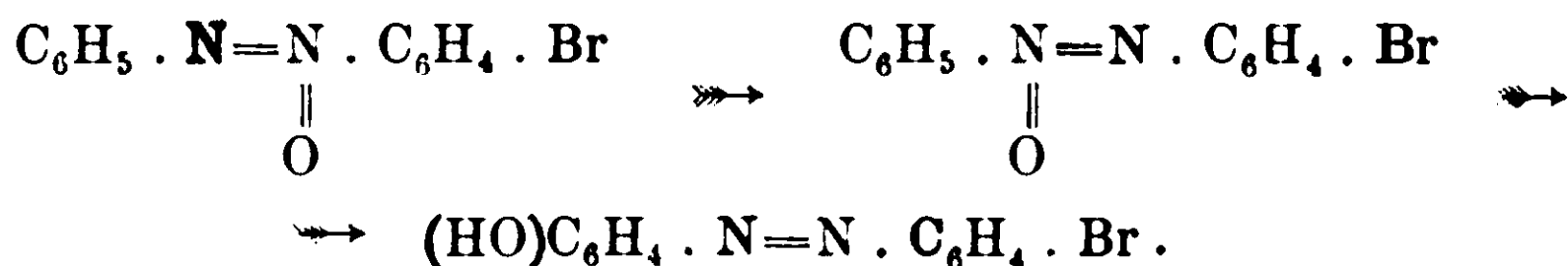
e partendo dal concetto che le forme isomere da noi scoperte differissero fra di loro per la diversa posizione dell'atomo di ossigeno:

$$\underset{\text{forma } \alpha}{C_6H_5 . \underset{\substack{\| \\ O}}{N}{=}N . C_6H_4 . Br} \qquad \underset{\text{forma } \beta}{C_6H_5 . N{=}\underset{\substack{\| \\ O}}{N} . C_6H_4 . Br}$$

io mi aspettavo che, per tale trattamento solo la forma α dovesse subire questa interessante trasposizione ([2]):

$$C_6H_5 . \underset{\substack{\| \\ O}}{N}{=}N . C_6H_4 . Br \longrightarrow (HO) . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br ,$$

e perciò speravo anche di avere nelle mani un mezzo che permettesse, senz'altro, di fissare la loro struttura.

In realtà, la reazione procede in maniera assai piana e si ottiene il parabromoparaossiazobenzolo identico a quello già noto; ma, d'altra parte, abbiamo subito potuto constatare che anche la forma β reagisce nello stesso modo, giacchè, per trattamento a caldo con acido solforico concentrato, essa pure fornisce l'identico bromoossiazobenzolo. Ciò rende molto probabile che, per azione dell'acido solforico concentrato, in una prima fase, una delle forme si trasformi nell'altra, per migrazione dell'atomo di ossigeno:

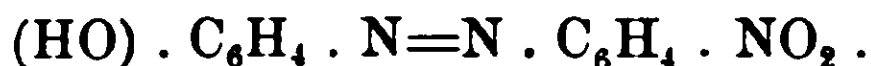
$$C_6H_5 . N{=}\underset{\substack{\| \\ O}}{N} . C_6H_4 . Br \twoheadrightarrow C_6H_5 . \underset{\substack{\| \\ O}}{N}{=}N . C_6H_4 . Br \twoheadrightarrow$$

$$\twoheadrightarrow (HO)C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br .$$

Alla stessa conclusione sono venuto anche studiando l'azione dell'acido nitrico sopra i due paranitroazossibenzoli isomeri; per trattamento con l'acido (d=1,45), la forma α rimane del tutto inalterata,

([1]) Berliner Berichte, *13*, pagg. 525 e seg.

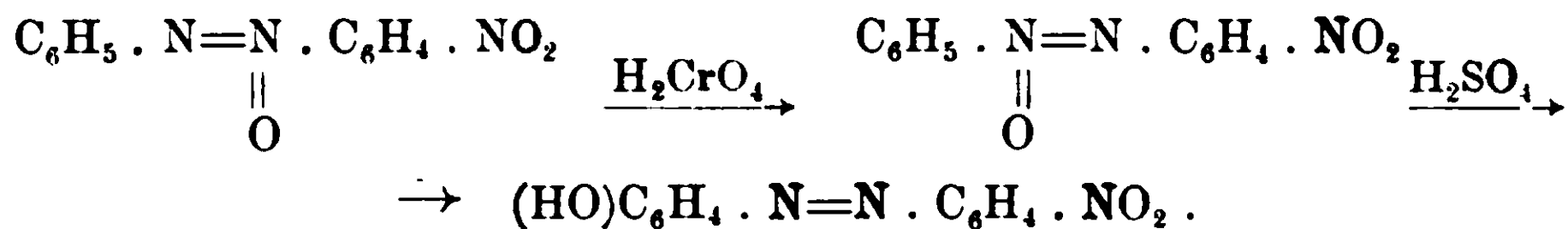
([2]) Questa trasposizione rammenta anche la trasformazione della fenilidrossilammina in para-amminofenolo.

e solo la forma β dà il binitroazossibenzolo; ma adoperando l'acido concentratissimo (d=1,52), tutte e due le forme forniscono un miscuglio costituito dagli stessi polinitroderivati: ed entrambi, per azione dell'acido solforico concentrato, in seguito a trasposizione di Wallach, dànno del pari il medesimo paraossiparanitroazobenzolo:

$$(HO) . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Le due forme, quindi. per azione di reattivi energici, quali l'acido solforico concentrato, ovvero l'acido nitrico fumante, forniscono gli stessi prodotti finali. A questo riguardo noterò che l'acido nitrico agisce da ossidante: e da ossidante in molti casi può agire anche l'acido solforico; e perciò, come si è già detto, era giusto il supporre che la formazione dei polinitroderivati, oppure anche la isomerizzazione negli ossiazocomposti, fosse preceduta dalla trasformazione di una delle due forme nell'altra. Allo scopo di constatare sperimentalmente la verità di questa supposizione abbiamo sottoposto le forme α e β all'azione degli ossidanti.

L'acqua ossigenata in soluzione acetica non venne presa in esame, perchè non altera i due isomeri; invece siamo ricorsi, e con migliore fortuna, all'uso dell'acido cromico in soluzione acetica. Le due forme α e β del parabromoazossibenzolo rimangono perfettamente inalterate, all'azione di questo reattivo; ed inalterata rimane del pari la forma α del paranitroazossibenzolo. Invece, la forma β dello stesso nitroderivato, riscaldata a b. m. con acido cromico in soluzione acetica, fornisce un prodotto che venne riconosciuto identico a quello della forma α. Perciò queste successive trasformazioni si potranno rappresentare con lo schema:

$$\underset{\substack{\|\\ O}}{C_6H_5 . N{=}N} . C_6H_4 . NO_2 \xrightarrow{H_2CrO_4} C_6H_5 . \underset{\substack{\|\\ O}}{N{=}N} . C_6H_4 . NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\longrightarrow (HO)C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Molto probabilmente nella trasposizione compiuta dall'acido cromico, in una prima fase la forma β assume ossigeno che poi cede nuovamente, ma in altro modo e compare la forma α. Infatti l'acido cromico viene trasformato in acetato di cromo. La reazione inversa, vale a dire la trasformazione della forma α nella forma β non ci è riuscita in nessun modo. Questi fatti dimostrano perciò che la trasposizione di Wallach non può venire utilizzata per stabilire le even-

tuali differenze di struttura e quindi ho dovuto ricorrere ad altri criteri per la

**Determinazione**
**della struttura degli azossicomposti isomeri.**

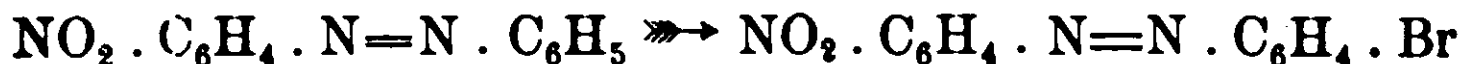
A questo scopo mi è stato di grande giovamento lo studio comparativo, al quale prima ho brevemente accennato, del modo di comportarsi degli azoderivati da una parte e dei corrispondenti azossicomposti dall'altra rispetto al bromo ed all'acido nitrico.

Dirò subito che quasi sempre mi sono limitato a considerare solamente i derivati parasostituiti; essi sono in generale meno solubili degli altri isomeri che eventualmente possono formarsi contemporaneamente, si purificano in modo più facile e perciò torna anche più agevole l'isolarli ed il caratterizzarli.

Io ho trovato infatti che il parabromoazobenzolo, per azione diretta del bromo, fornisce subito il parabibromoazobenzolo:

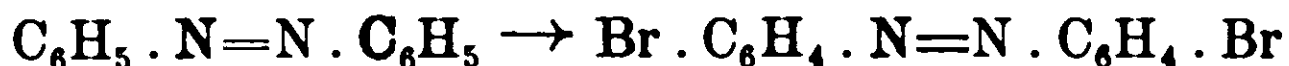
$$Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_5 \twoheadrightarrow Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br .$$

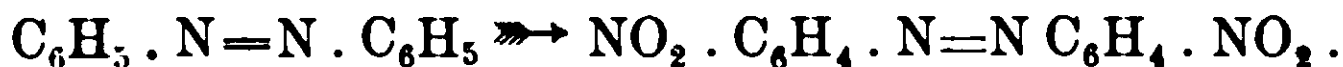
Similmente si comporta il paranitroazobenzolo che dà il paranitropara-bromoazobenzolo:

$$NO_2 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_5 \twoheadrightarrow NO_2 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br$$

identico a quello che si può anche preparare per azione dell' acido nitrico sul parabromoazobenzolo:

$$Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_5 \twoheadrightarrow Br , C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

D'altra parte era noto che l'azobenzolo ordinario, per azione del bromo, può dare il parabibromoazobenzolo, a sua volta identico a quello cui prima si è accennato:

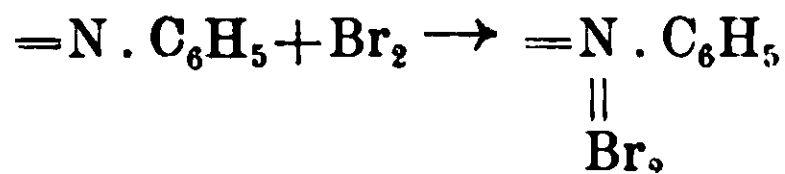
$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5 \rightarrow Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br$$

nello stesso modo che il medesimo azobenzolo, per azione dell'acido nitrico, fornisce il parabinitroazobenzolo:

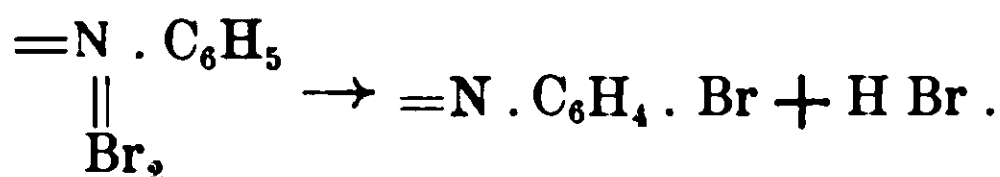
$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5 \twoheadrightarrow NO_2 . C_6H_4 . N{=}N\ C_6H_4 . NO_2 .$$

Questi esempi dimostrano che *un atomo di bromo ovvero un residuo nitrico entrano in posizione para per ogni residuo*

$$=N . C_6H_5$$

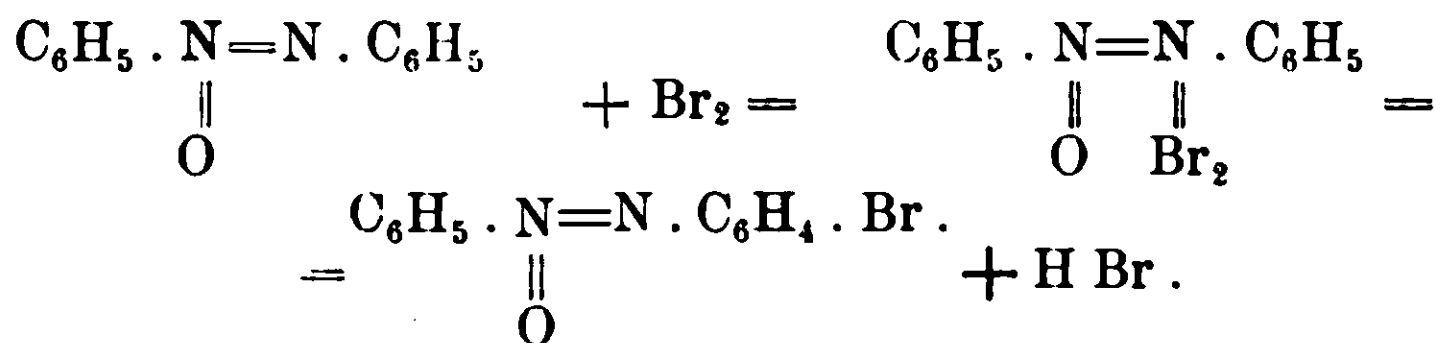
*contenuto nella molecola del composto da cui si parte.*

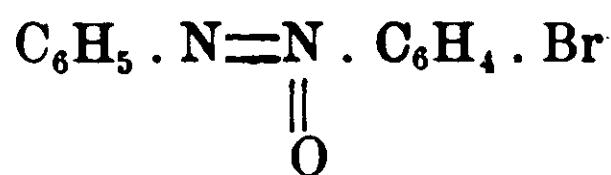
Ciò dipende molto probabilmente dal fatto che in una prima fase si forma un bibromuro

$$=N\,.\,C_6H_5 + Br_2 \rightarrow \begin{array}{c} =N\,.\,C_6H_5 \\ \| \\ Br_2 \end{array}$$

che successivamente si scinde nel bromoderivato ed acido bromidrico:

$$\begin{array}{l} =N\,.\,C_6H_5 \\ \| \\ Br_2 \end{array} \rightarrow =N\,.\,C_6H_4\,.\,Br + H\,Br\,.$$

E tenendo conto del fatto scoperto da A. Wohl ([1]) che l'ordinario azossibenzolo fornisce un bibromuro, che come noi abbiamo trovato perde facilmente acido bromidrico con formazione del parabromoderivato, ne risulta secondo me fissata con grande probabilità anche la struttura deil'α-parabromoazossibenzolo da noi per la prima volta ottenuto:

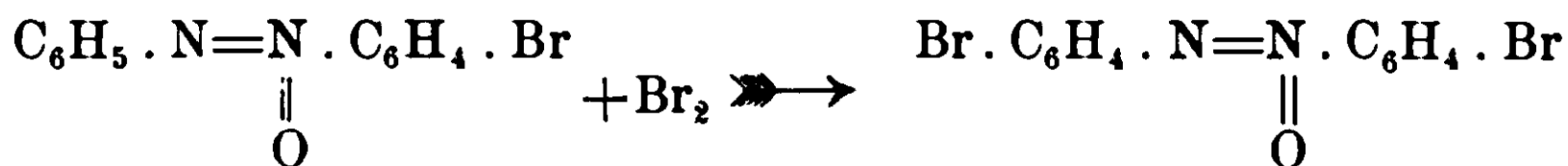
$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_5 \\ \| \\ O \end{array} + Br_2 = \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_5 \\ \|\quad\| \\ O\quad Br_2 \end{array} =$$

$$= \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,Br\,. \\ \| \\ O \end{array} + H\,Br\,.$$

Da ciò ne segue che all'isomero β-parabromoazossibenzolo, che io pure ho scoperto, spetterà l'altra forma:

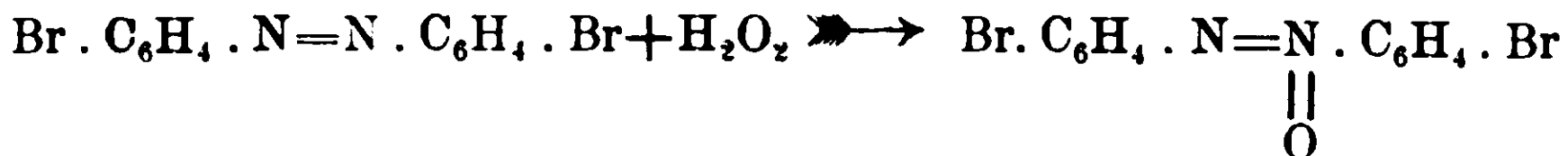
$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,Br \\ \| \\ O \end{array}$$

e siccome esso contiene ancora nella sua molecola un residuo:

$$=N\,.\,C_6H_5$$

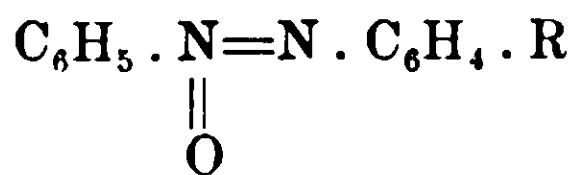
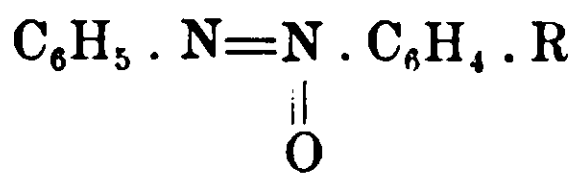
a differenza dell'isomero α, che è inattivo all'azione del bromo, per azione di questo metalloide esso fornisce immediatamente un bibromoderivato:

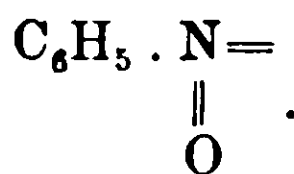
$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,Br \\ \| \\ O \end{array} + Br_2 \rightarrow \begin{array}{c} Br\,.\,C_6H_4\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,Br \\ \| \\ O \end{array}$$

([1]) Berliner Berichte, *36*, pag. 4140.

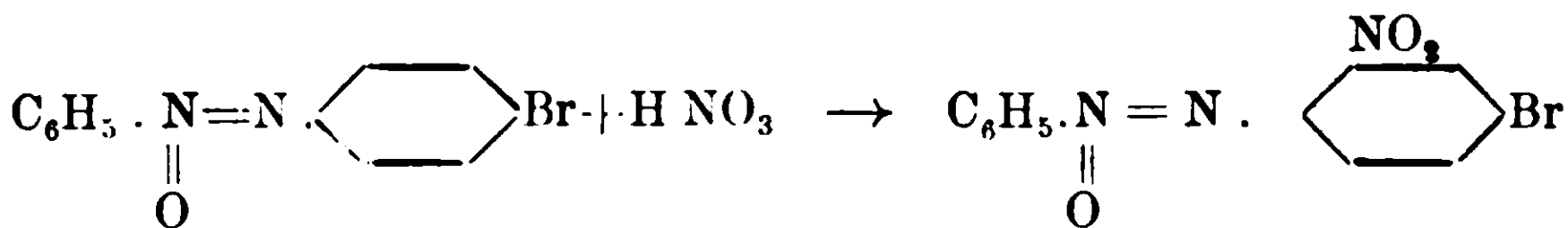
identico a quello già noto e che noi pure preparammo anche per azione dell'acqua ossigenata sopra il parabibromoazobenzolo:

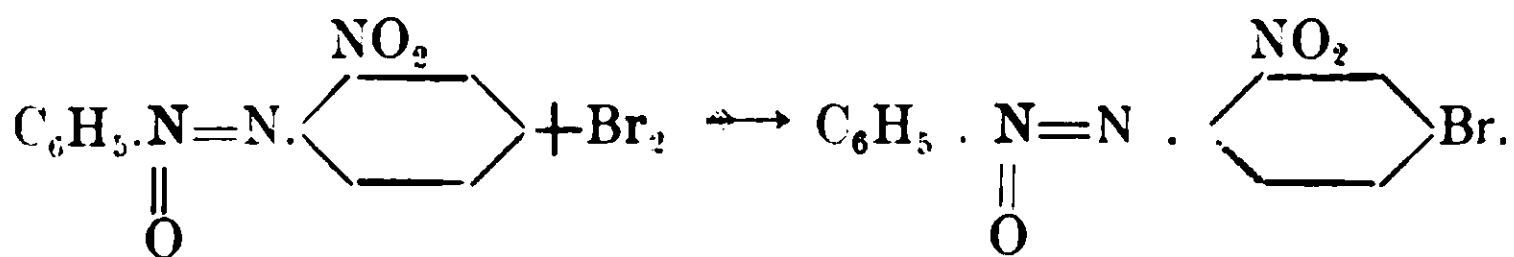
$$Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br + H_2O_2 \rightarrow Br . C_6H_4 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . Br$$

Trattandosi di un azocomposto simmetrico questa è l'unica forma possibile e come si è detto fin da principio è anche la sola che si ottiene. Lo stesso comportamento l'ho riscontrato in tutte le coppie di isomeri che finora abbiamo studiate e dove R rappresenta un sostituente in posizione para:

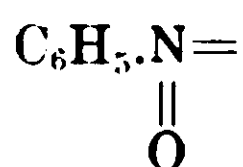
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . R \qquad C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . R$$

forma α — forma β

solamente le forme β sono quelle che reagiscono con bromo ed acido nitrico e da ciò ne consegue che *l'atomo di ossigeno protegge dall'azione dei reattivi sostituenti il residuo aromatico che è unito allo stesso atomo di azoto*

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=} .$$

Questa regola vale anche quando, operando in condizioni più energiche, si tenta di introdurre un nuovo atomo di alogeno ovvero un altro residuo nelle forme α-parasostituite e come esempio riporterò il caso della forma α del parabromoazossibenzolo, il quale per azione dell'acido nitrico a caldo fornisce il prodotto:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . Br + HNO_3 \rightarrow C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_3(NO_2) . Br$$

il quale a sua volta è identico al derivato che si ottiene per azione del bromo, in tubo chiuso, sopra l'ortonitroazossibenzolo di Zinin, per il quale noi proponemmo la forma α:

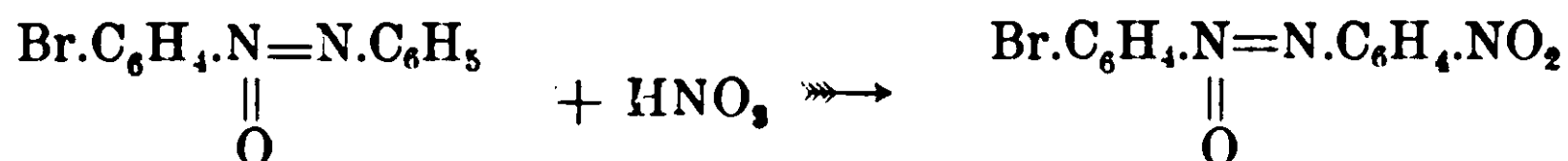
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4(NO_2) + Br_2 \rightarrow C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_3(NO_2) . Br.$$

Ciò dimostra che quando è occupata la posizione para i residui sostituenti possono anche portarsi in orto, ma sempre nello stesso anello, e reciprocamente e perciò in ogni caso il gruppo primitivo:

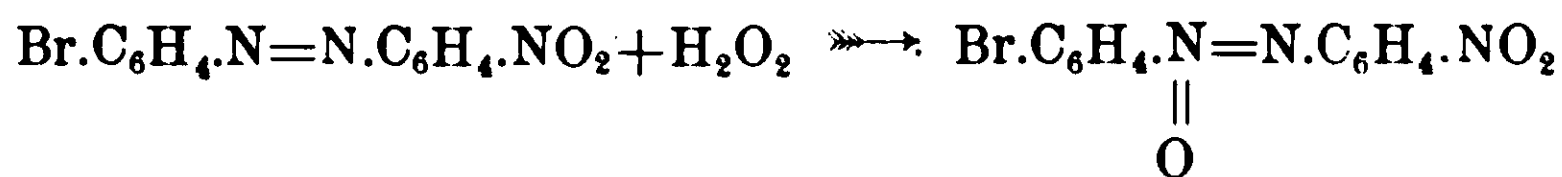
$$\begin{matrix} C_6H_5.N= \\ \| \\ O \end{matrix}$$

comparisce inalterato. La sostituzione si verifica solamente nel nucleo aromatico congiunto all'azoto trivalente

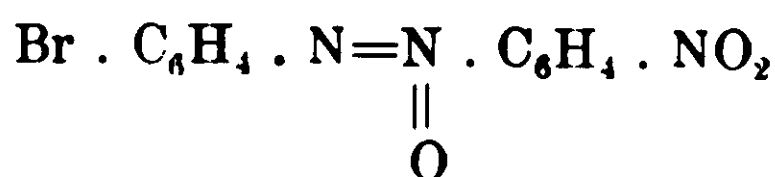
$$=N \,.\, C_6H_4 \,.\, R$$

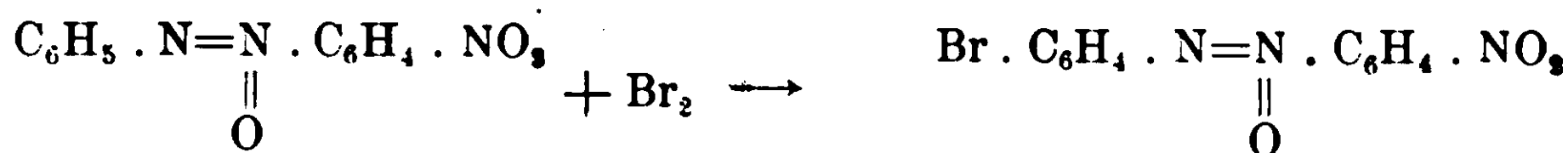
anche quando questo nucleo abbia già occupato la posizione para ovvero la orto e mai nell'anello unito all'azoto pentavalente.

Come ulteriori esempi citerò il caso dei due paranitroparabromoazossibenzoli, da noi pure scoperti. Una delle forme si ottiene trattando con acido nitrico il β-parabromoazossibenzolo:

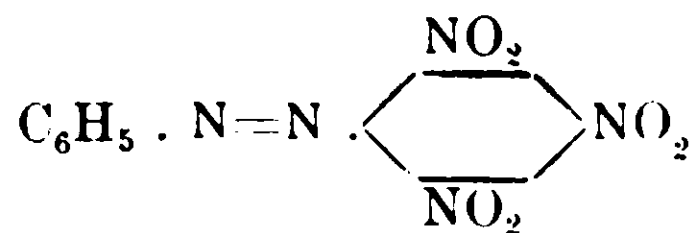
$$\begin{matrix} Br.C_6H_4.N{=}N.C_6H_5 \\ \| \\ O \end{matrix} + HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} Br.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.NO_2 \\ \| \\ O \end{matrix}$$

ed è anche identica al prodotto che si forma ossidando con acqua ossigenata il parabromoparanitroazobenzolo:

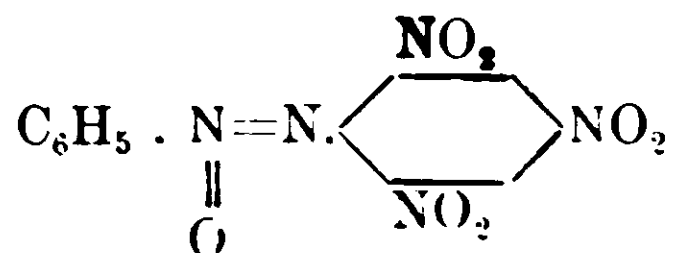
$$Br.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.NO_2+H_2O_2 \longrightarrow \begin{matrix} Br.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.NO_2 \\ \| \\ O \end{matrix}$$

e da ciò ne segue la struttura dell'isomero

$$\begin{matrix} Br \,.\, C_6H_4 \,.\, N{=}N \,.\, C_6H_4 \,.\, NO_2 \\ \| \\ O \end{matrix}$$

che si prepara facendo reagire il bromo sopra il β-paranitroazossibenzolo di Angeli e Alessandri:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \,.\, N{=}N \,.\, C_6H_4 \,.\, NO_2 \\ \| \\ O \end{matrix} + Br_2 \longrightarrow \begin{matrix} Br \,.\, C_6H_4 \,.\, N{=}N \,.\, C_6H_4 \,.\, NO_2 \\ \| \\ O \end{matrix}$$

Dirò infine che la presenza di numerosi sostituenti in uno stesso dei due anelli aromatici di un azocomposto, può anche avere influenza sulla posizione che andrà ad occupare l'atomo di ossigeno che entra per azione dell'acqua ossigenata. Così facendo agire questo reattivo sopra il trinitroazobenzolo preparato da Emilio Fischer (1)

(1) Liebig'a Annalen, *190*, pag. 133.

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_2(NO_2)_3$$

si forma esclusivamente l'azossicomposto al quale deve spettare la struttura

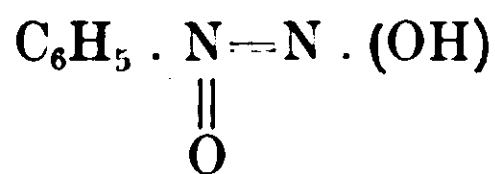
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_2(NO_2)_3$$

perchè esso si scioglie inalterato tanto nell'acido nitrico (d=1.45) quanto nel bromo a freddo. Evidentemente dei tre residui nitrici nello stesso anello aromatico, i due in posizione orto non permettono che l'atomo di ossigeno si porti all'atomo di azoto immediatamente congiunto al nucleo trisostituito. Senza dubbio si tratta di un caso d'impedimento sterico.

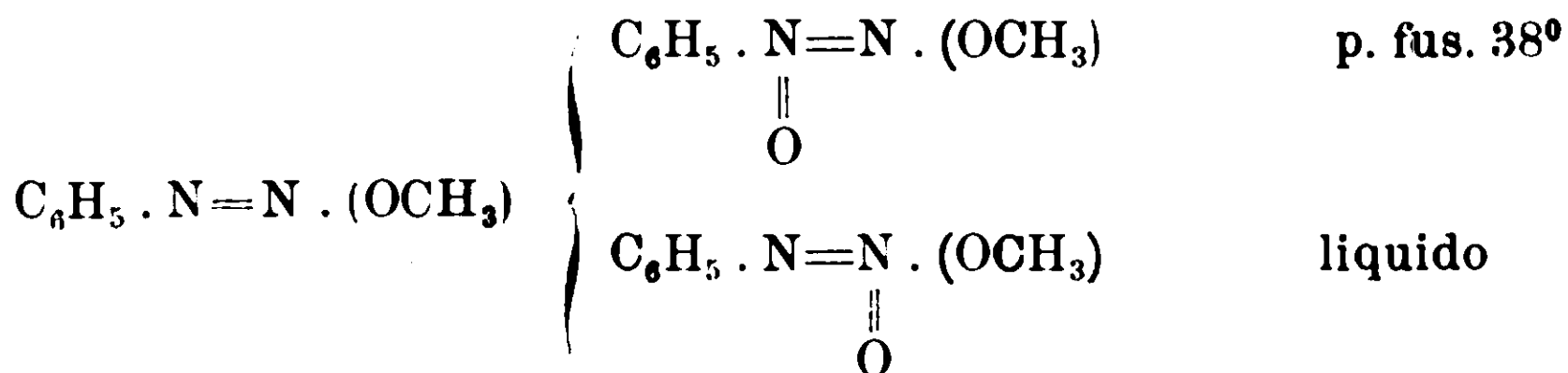
Per maggiore chiarezza, nella tabella che segue riunirò alcuni degli isomeri che finora abbiamo preparati, ponendo accanto dello azoderivato le due forme di azossicomposti che gli corrispondono.

| Azoderivati | azossicomposti | punti di fusione |
|---|---|---|
| $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.Br$ (4) | $C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.Br$ | 73° |
| | $C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.Br$ | 94° |
| $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NO_2$ (4) | $C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.NO_2$ | 152° |
| | $C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.NO_2$ | 148° |
| $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . (OC_2H_5)$ (4) | $C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . (OC_2H_5)$ | 72° |
| | $C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . (OC_2H_5)$ | 56° |

| Azoderivati | azossicomposti | punti di fusione |
|---|---|---|
| $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . COOH$ (4) | $C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . C_6H_4 . COOH$ | 231° |
| | $C_6H_5 . N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_4 . COOH$ | 241° |
| $CH_3.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.CH_3Br$ (1) (4) | $CH_3 . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . C_6H_3 . CH_3 . Br$ | 68° |
| | $CH_3 . C_6H_4 . N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_3 . CH_3 . Br$ | 58° |
| $Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2$ (4) (4) | $Br . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . C_6H_4 . NO_2$ | 194° |
| | $Br . C_6H_4 . N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_4 . NO_2$ | 203° |

E conformemente alla formola della nitrosofenilidrossilammina da me proposta

$$C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . (OH)$$

ed alla quale ho già accennato nelle pagine precedenti, molto probabilmente a queste coppie potremo aggiungere altri due isomeri, l'etere metilico della nitrosofenilidrossilammina e l'etere O metilico della fenilnitrammina

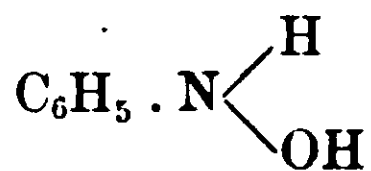
| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5 . N{=}N . (OCH_3)$ | $C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . (OCH_3)$ | p. fus. 38° |
| | $C_6H_5 . N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N} . (OCH_3)$ | liquido |

e come si è già veduto sono appunto le considerazioni che io ho fatto sopra la struttura di queste sostanze, preparate molti anni addietro da Bamberger [1] che mi condussero alla scoperta degli isomeri anche nella serie degli azossicomposti aromatici.

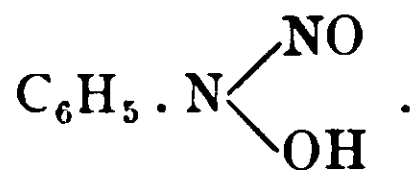
[1] Berlinor Borichto, *31*, pag. 574.

A questo riguardo colgo occasione per fare alcune osservazioni.

**Sopra la struttura della nitrosofenilidrossilammina.**

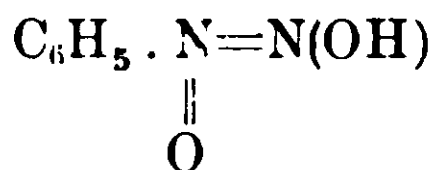
Come ho già detto questa sostanza venne ottenuta per la prima volta da A. Wohl e subito dopo anche da E. Bamberger che la prepararono facendo agire l'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina:

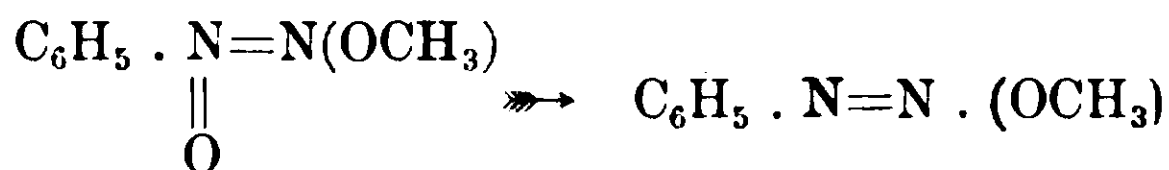
$$C_6H_5 . N\langle{}^{H}_{OH}$$

e perciò attribuirono alla nitrosofenilidrossilammina stessa la formola che allora si presentava come la più naturale:

$$C_6H_5 . N\langle{}^{NO}_{OH} .$$

Due anni dopo la sua scoperta, nel marzo 1896 (1) il prof. Bamberger ha altresì accennato alla possibilità, sebbene in modo dubbio, della struttura:

$$C_6H_5 . N : NOOH$$

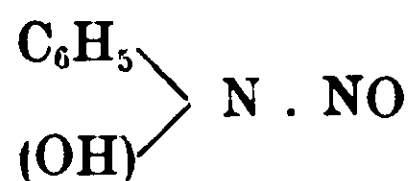
ma nel luglio dello stesso anno (1896) io ho scoperto la nuova sintesi (2) della stessa sostanza, azione di idrossilammina sul nitrobenzolo, cui ho già accennato, la quale mi condusse alla nuova formola:

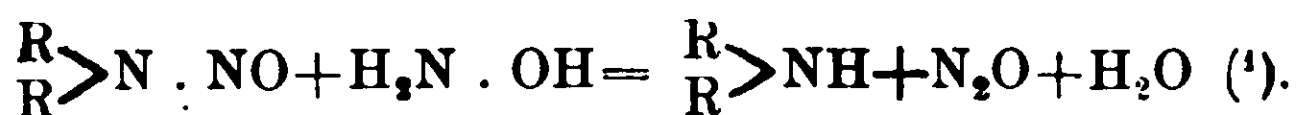
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N(OH) \end{array}$$

A mio modo di vedere essa è da preferirsi alle precedenti perchè dà meglio ragione del fatto che tale sostanza, per qualunque trattamento, dà un solo etere metilico il quale per riduzione fornisce l'etere dell'idrato di diazobenzolo:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N(OCH_3) \twoheadrightarrow C_6H_5 . N{=}N . (OCH_3)$$

un passaggio che la struttura proposta dagli altri autori non spiega in nessum modo. D'altra parte, sempre secondo questi ultimi, la ni-

(1) Vierteljahrsschrift d. Nat. Gesellschaft in Zürich (1896), pag. 176.
(2) Berliner Berichte, *29*, pag. 1884.

trosofenilidrossilammina sarebbe da considerarsi come una nitrosammina:

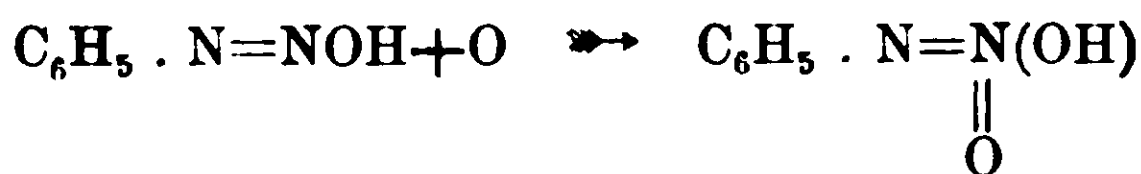
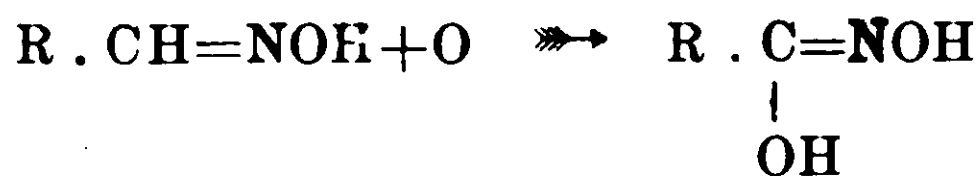
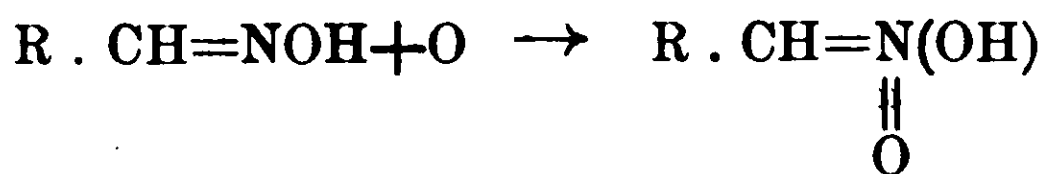
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (OH) \end{matrix} > N . NO$$

ed a questo riguardo dirò che ancora molti anni or sono io ho trovato che le nitrosammine per azione dell'idrossilammina facilmente rigenerano le ammine secondarie da cui derivano:

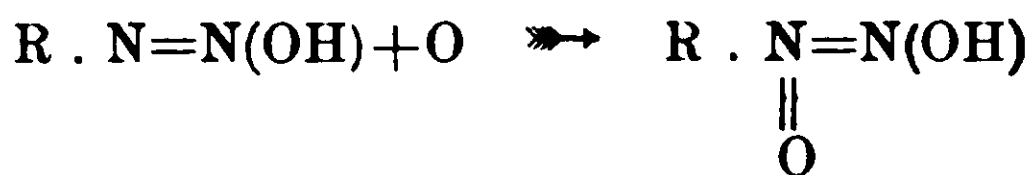
$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > N . NO + H_2N . OH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > NH + N_2O + H_2O \text{ (1)}.$$

Invece la nitrosofenilidrossilammina è molto stabile all'azione della idrossilammina, in mezzo alcalino, tanto è vero che si forma nella mia sintesi in presenza di etilato sodico. Ed io ho trovato che anche in mezzo acido è stabile; mescolando infatti una soluzione acquosa del sale sodico della nitrosofenilidrossilammina con eccesso di soluzione di cloridrato di idrossilammina, dopo qualche ora si riottiene, estraendo con etere, la sostanza inalterata.

Ora, partendo dalla formola da me proposta e tenendo presenti gli interessanti processi di ossidazione scoperti dal Bamberger (2):

$$R . CH{=}NOH + O \rightarrow R . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}(OH)$$

$$R . CH{=}NOH + O \rightarrow R . \underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}NOH$$

$$C_6H_5 . N{=}NOH + O \rightarrow C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}(OH)$$

per analogia, ancora nel 1905 (3) io aveva preveduto che la nitrosofenilidrossilammina, assieme alla fenilnitrammina, doveva formarsi nell'ossidazione dell'idrato di diazobenzolo:

$$R . N{=}N(OH) + O \rightarrow R . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N(OH)$$

(1) Ho osservato pure che facendo reagire sulla soluzione alcoolica di nitrosodifenilammina l'idrossilammina in presenza di etilato sodico, oltre a sviluppo di protossido di azoto si forma anche iponitrito di sodio.

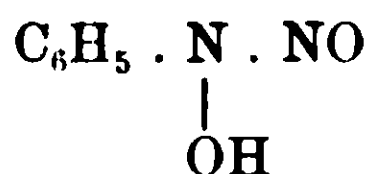
(2) Berliner Berichte, *33*, pag. 1781 e seg.

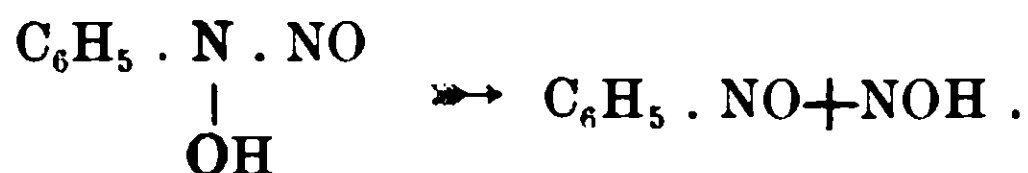
(3) Rendiconti Lincei voi. XIV. 2° sem., pag. 658.

Le cose stavano a questo punto quando quattro anni più tardi, nel 1909 ([1]) è comparsa una Nota del prof. E. Bamberger nella quale questo eminente chimico asserisce e poi nel 1912 nuovamente lo ripete ([2]) che questa stessa supposizione l'aveva fatta egli stesso ancora nell'anno 1894 ([3]) e che perciò la notizia a me doveva essere sfuggita. Ma quando sono andato ad esaminare la Nota originale del prof. Bamberger ho subito capito, e non senza sorpresa, che quanto egli aveva scritto nel 1894 non ha proprio nulla di comune con quanto egli ha pubblicato nel 1909, cioè dopo la comparsa del mio lavoro. A quel tempo egli ha fatto reagire gli alcali sopra la tribromofenilidrazina :

$$C_6H_5 \,.\, N\,Br \,.\, N\,Br_2$$

con l'intenzione di preparare la nitrosofenilidrossilammina,

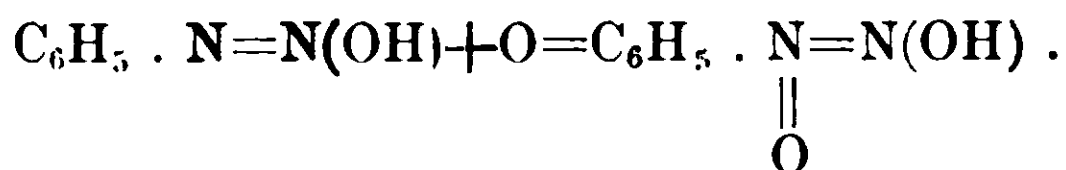
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, \underset{\displaystyle \overset{|}{OH}}{N} \,.\, NO \end{array}$$

che ancora non si conosceva, ma che secondo lui doveva poi scindersi con formazione di nitrosobenzolo ed un acido dell'azoto :

$$C_6H_5 \,.\, \underset{\displaystyle \overset{|}{OH}}{N} \,.\, NO \longrightarrow C_6H_5 \,.\, NO + NOH \,.$$

Infatti operando in tal modo egli ha notato la formazione di nitrosobenzolo (ed acido nitroso); ma si tratta di una reazione che procede in piccolissima parte giacchè, egli allora ammetteva, che la nitrosofenilidrossilammina si trasformasse quasi totalmente in fenilnitrammina.

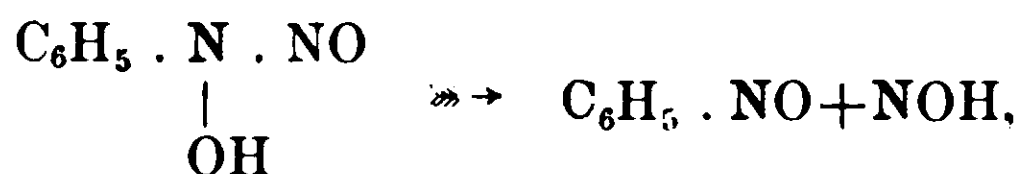
Non vi ha dubbio che in tal modo egli abbia avuto fra le mani piccole quantità di nitrosofenilidrossilammina, che però non riuscì isolare, ma in fondo alla stessa Nota aggiunge che *è in alto grado improbabile che la decomposizione del perbromuro di diazobenzolo operata dagli alcali sia da considerarsi come un processo di ossidazione dell'idrato di diazobenzolo.* Ciò costituisce la più bella prova che la sua esperienza del 1894 non ha nessun da fare con quanto io avevo scritto nel 1905, giacchè basandomi sulla formola da me proposta *la*

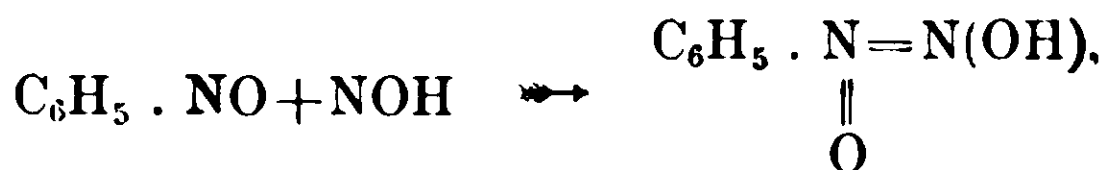
([1]) Berliner Beriche, *42*; pag. 3568.
([2]) Ibid., *45*, pag. 2055.
([3]) Ibid., *27*, pag. 1274.

*mia previsione si fondava precisamente sopra un processo di ossidazione dell'idrato di diazobenzolo :*

$$C_6H_5 . N{=}N(OH) + O = C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N(OH) .$$

Più tardi soltanto Bamberger e Baudisch ([1]) per ossidazione dell'idrato di paraclorodiazobenzolo son riusciti ad isolare la paracloronitrosofenilidrossilammina e perciò ognuno può riconoscere che *solamente nel 1909 il prof. Bamberger ha realizzato una previsione io avevo fatta nel 1905.*

Con ciò io non intendo certamente di menomare i grandi meriti che anche in questo campo di studi si è conquistato l'illustre professore di Zurigo, che sempre mi ha onorato della sua benevolenza e della sua stima. Aggiungerò anzi che se non è stato possibile realizzare in modo completo l'eguaglianza da lui scritta nel 1894 :

$$C_6H_5 . \underset{\underset{OH}{|}}{N} . NO \longrightarrow C_6H_5 . NO + NOH,$$

alcuni anni dopo, nel 1900 ([2]), è stato dato a me di effettuare la trasformazione che si può considerare come l'inversa :

$$C_6H_5 . NO + NOH \longrightarrow C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N(OH),$$

E fu precisamente in tale occasione che ho potuto incominciare lo studio di quell'acido dell'azoto :

$$O : NH$$

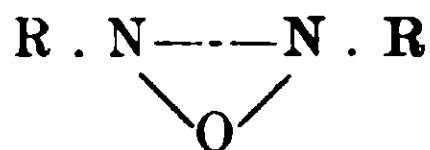
che egli fino dal 1894 aveva intuito e per mezzo del quale in questi ultimi tempi O. Baudisch ha ingegnosamente spiegato il processo di assimilazione dei nitrati da parte delle piante sotto l'influenza dei raggi luminosi ([3]).

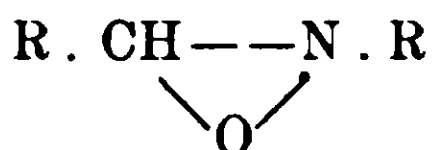
E detto ciò finirò con l'accennare brevemente ad alcune

([1]) Berliner Berichte, *42*, pag. 3568.
([2]) Gazzetta chimica, *30*, I, pag. 593.
([3]) Berliner Berichte, *46*, pag. 115.

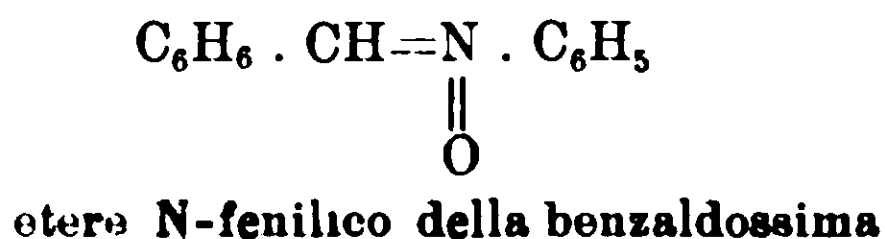
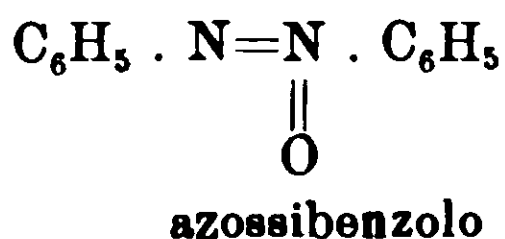
**Analogie fra azossicomposti e gli eteri N-fenilici delle ossime.**

Nello stesso modo che agli azossicomposti veniva attribuita la struttura :

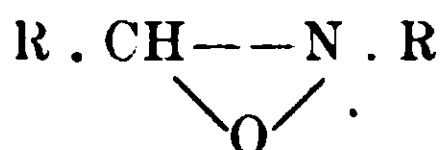
$$R\,.\,N \!-\!-\!-\! N\,.\,R \quad (\text{N—N ponte } \diagdown O \diagup)$$

agli eteri N-fenilici delle ossime, che possono anche formarsi per mezzo di reazioni somiglianti, veniva assegnata una costituzione analoga :

$$R\,.\,CH \!-\!-\! N\,.\,R \quad (\text{C—N ponte } \diagdown O \diagup)$$

E che realmente una analogia di struttura esista fra queste classi di sostanze, venne anche provato da un fatto interessante di ordine fisico, scoperto da Bruni ([1]) che cioè l'azossibenzolo può cristallizzare assieme alla N-fenilbenzaldossima. Ma dopo quanto si è dimostrato per il caso degli azossicomposti è naturale il pensare che anche agli eteri fenilici delle ossime si debba attribuire una struttura simile :

$$C_6H_5\,.\,N{=}\overset{\overset{O}{\|}}{N}\,.\,C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_6\,.\,CH{=}\overset{\overset{O}{\|}}{N}\,.\,C_6H_5$$

**azossibenzolo** — **etere N-fenilico della benzaldossima**

e perciò non abbiamo tralasciato di sottoporre a più attento esame anche quest'ultima classe di sostanze.

Ed abbiamo subito constatato da quest'eteri N-fenilici *sono instabili al permanganato* (reazione di Baeyer). ciò che non è in accordo con la formola ciclica :

$$R\,.\,CH \!-\!-\! N\,.\,R \quad (\text{C—N ponte } \diagdown O \diagup)$$

non solo, ma che *in tutte le trasformazioni più blande e più nette che possono subire qaesti eteri, mai abbiamo verificato che l'atomo di ossigeno comparisca unito al carbonio, ma sempre all'azoto* mentre in realtà si dovrebbe attendere precisamente il contrario.

([1]) Memorie Lincel. vol. IX, fasc. 3°, pag. 61.

Per queste ragioni a noi sembra che sia preferibile l'altro schema, il quale giustifica meglio le reazioni principali che presenta questa interessante classe di sostanze:

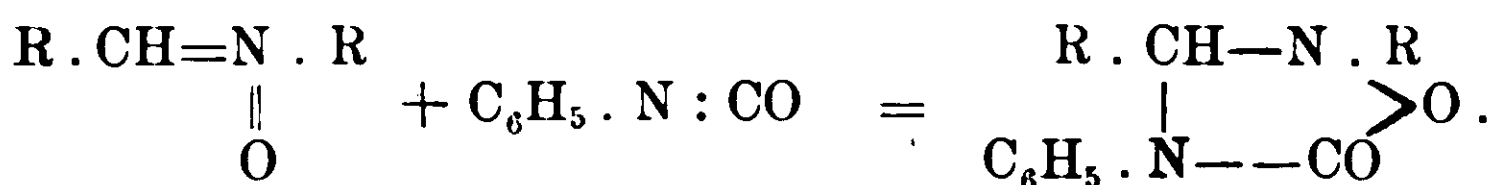
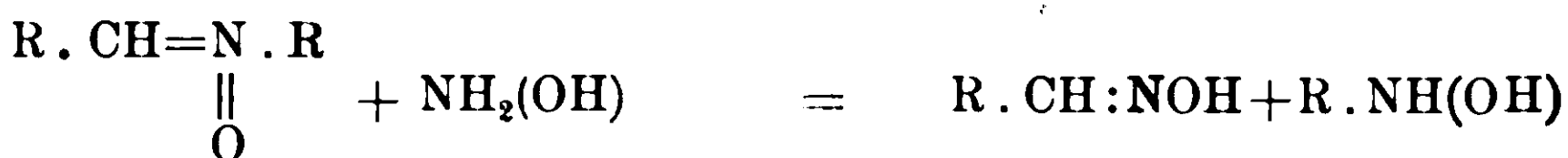
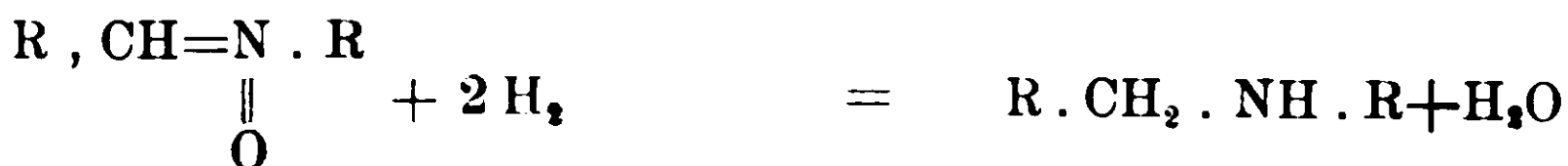
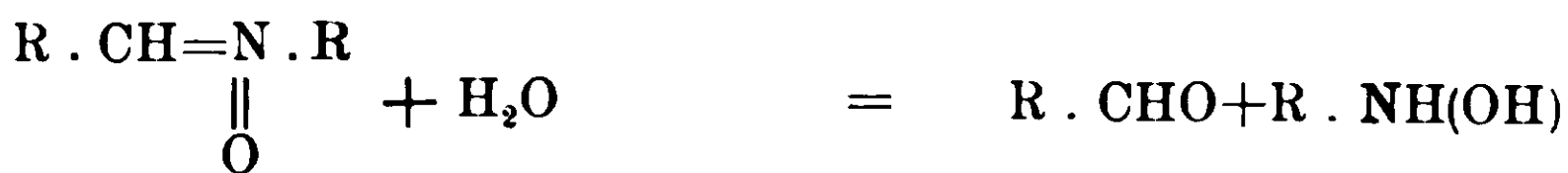
$$R.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.R + H_2 = R.CH:NR + H_2O$$

$$R.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.R + H_2O = R.CHO + R.NH(OH)$$

$$R,CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.R + 2H_2 = R.CH_2.NH.R + H_2O$$

$$R.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.R + O = R.CHO + R.NO$$

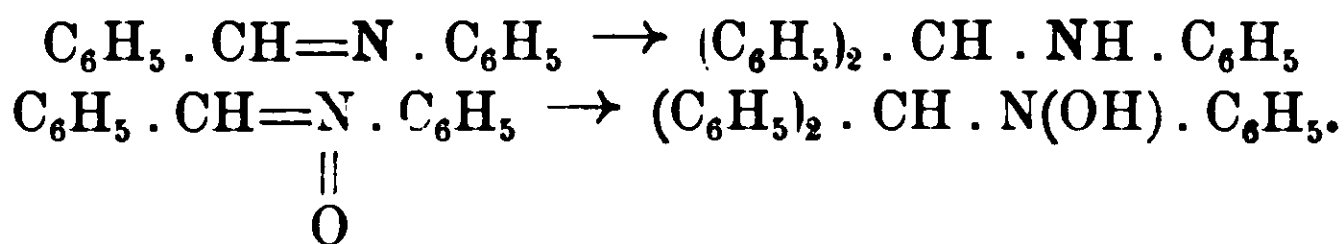
$$R.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.R + NH_2(OH) = R.CH:NOH + R.NH(OH)$$

$$R.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.R + C_6H_5.N:CO = \begin{array}{l} R.CH{-}N.R \\ \quad | \qquad \rangle O. \\ C_6H_5.N{-}{-}CO \end{array}$$

Anche i tentativi infruttuosi eseguiti recentemente da I. Scheiber (¹) e diretti a scindere questi eteri in forme otticamente attive, che sarebbero dovute all'asimmetria dell'atomo di carbonio unito all'azoto ed all'ossigeno, parlano in favore della nostra ipotesi. Non solo ma secondo lo schema da noi proposto era da aspettarsi che questi eteri anche in altre reazioni dovevano comportarsi in modo analogo alle basi di Schiff:

$$R.CH{=}N.R.$$

Studiando infatti il loro comportamento rispetto al reattivo di Grignard, in modo analogo a quanto il Busch (²) aveva fatto per i prodotti di condensazione delle aldeidi con le ammine, impiegando il bromuro di fenilmagnesio, ne risultò tosto che le due reazioni procedono nello stesso modo:

$$C_6H_5.CH{=}N.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2.CH.NH.C_6H_5$$

$$C_6H_5.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2.CH.N(OH).C_6H_5.$$

(¹) Berliner Berichte *44*, pag. 761.
(²) Ibib. 37 pag. 2961 e seg.

La sola differenza risiede nel fatto che l'atomo di ossigeno in seguito all'addizione di un atomo d'idrogeno all'azoto, ha assunto la forma ossidrilica. Perciò lo schema da noi proposto, e che recentemente è stato accettato anchè da E. Bamberger [1] è quello che meglio si presta a spiegare il comportamento chimico di queste sostanze e che dà ragione delle interessanti analogie che presentano con gli azossicomposti.

### Ossidazione di azochetoni e di azonitrili.

Allo scopo di estendere e completare gli studi sull'azione dell'acido peracetico sopra gli azoderivati ed i prodotti azotati in genere, ho sottoposto all'azione di questo reattivo alcuni composti della forma

$$R . N{=}N . C_6H_4 . CO . CH_3$$
$$R . N{=}N . C_6H_4 . CN$$
$$R . N{=}N . C_6H_4 . CH_2 . CN$$
$$R . N{=}N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$$
$$R . N{=}N . CN$$
$$R . N{=}N{\equiv}N$$

dove R rappresentano, per ora, residui aromatici.

I risultati delle varie esperienze formeranno oggetto di successive comunicazioni, limitandomi, in questa Nota, alle ricerche che si riferiscono ai chetoni ed ai nitrili, che sono state intraprese per vedere anche se queste due classi di azoderivati subiscono l'ossidazione normale ad azossicomposti, senza che l'ossidazione si estenda anche alle catene laterali . Sono noti infatti anche i perossidi dei chetoni e gli ossidi dei nitrili. Allo scopo quindi di limitare l'ossidazione all'azogruppo, si è incominciato dall'operare in soluzione acetica piuttosto diluita ed a temperature non elevate.

In tal modo il chetone

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . CO . CH_3 \; (p)$$

ed il nitrile

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . CH_2 . CN \; (p)$$

(1) Liebig's Annalen 382, pag: 88.

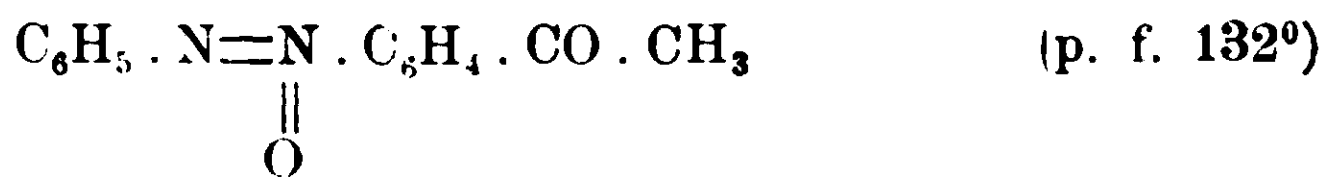
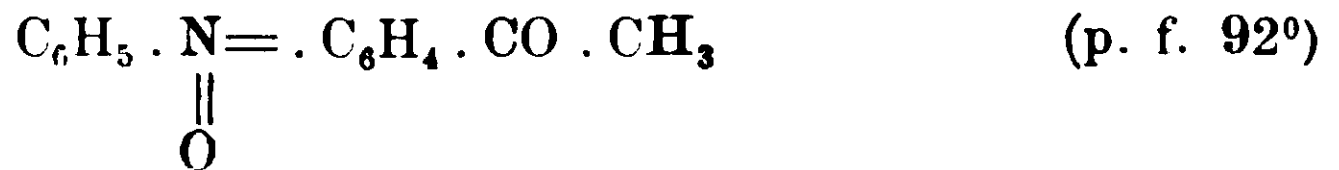
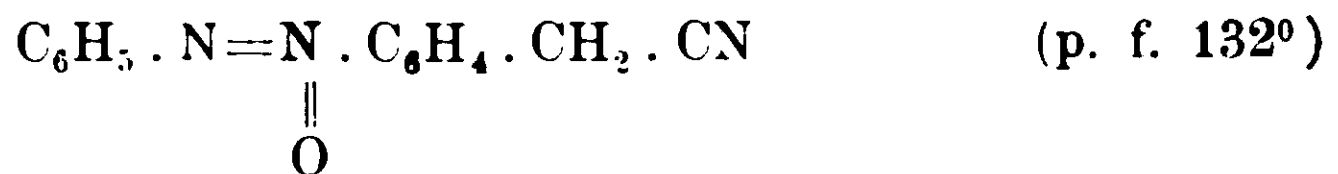
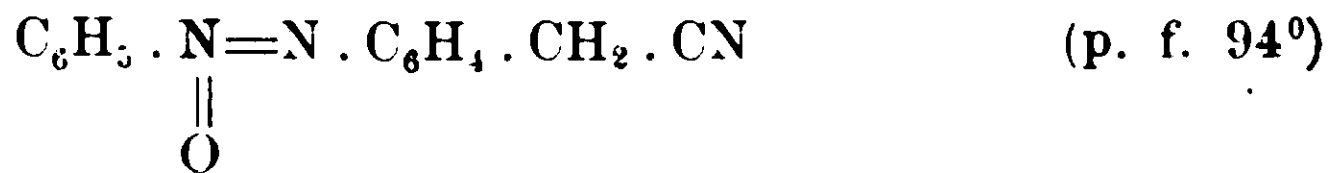
hanno fornito con tutta facilità le due coppie di azossicomposti

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}= . C_6H_4 . CO . CH_3 \qquad \text{(p. f. 92°)}$$

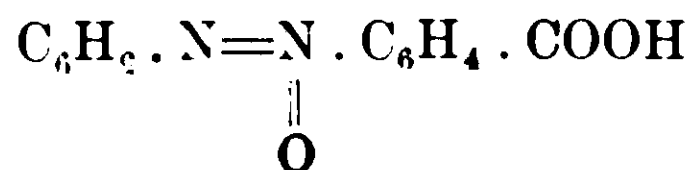
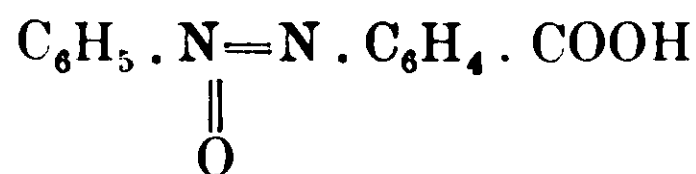
$$C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . CO . CH_3 \qquad \text{(p. f. 132°)}$$

e, rispettivamente ([1])

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . CH_2 . CN \qquad \text{(p. f. 94°)}$$

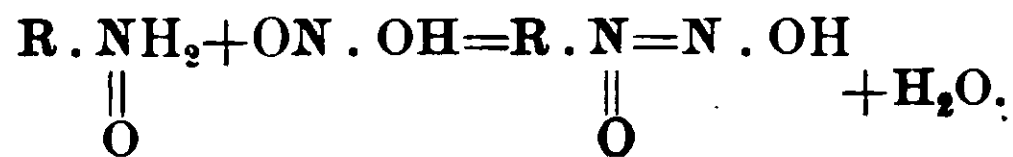
$$C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . CH_2 . CN \qquad \text{(p. f. 132°)}$$

La lora struttura venne determinata con tutta facilità, giacchè tutti vengono nettamente ossidati dal permanganato in soluzione alcalina; le catene laterali vengono trasformate in carbossili, e in entrambi i casi si perviene agli acidi

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . COOH$$

$$C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . COOH$$

che si mostrano identici a quelli che preparammo tempo addietro ([2]) per diretta ossidazione dell'azoacido :

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . COOH .$$

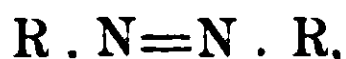
([1]) In una recente pubblicazione il prof. Eugenio Bamberger (Beri' Berichte 48, (1915), 518] asserisce che la formazione della cosiddetta nitrosofenilidrossilammina, partendo da fenilidrossilammina ed acido nitroso, si può meglio spiegare ammettendo che questa reagisca sotto forma di ossido:

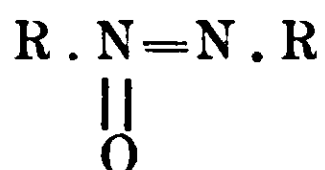
$$R . \underset{\underset{O}{\|}}{N}H_2 + ON . OH = R . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . OH + H_2O.$$

È però strano che il prof. Bamberger — che da quanto ha pubblicato e da quanto ha scritto a me privatamente, dimostra di conoscere molto bene quel poco che io ho fatto in proposito — non rammenta, o fa di non ricordare, che queste stesse considerazioni le ho fatte io qualche anno primi di lui (Angeli, Uber die Konstitution der Azoxyverbindungen, Stuttgart, pag. 26), quando appunto ho dimostrato che le formolo da lui proposte più non possono reggere alla stregua dei nuovi fatti da me scoperti.

([2]) Rend. Lincei (1913), 1° sem., pag. 132.

**Sopra l'ossidazione del dimetilamminoazobenzolo**

Come tutte le numerose esperienze finora eseguite hanno dimostrato, le sostanze che contengono un azogruppo:

$$R . N{=}N . R,$$

per azione dell'acido peracetico asssumono solamente un atomo di ossigeno per trasformarsi in azossicomposti:

$$\begin{array}{c} R . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . R \end{array}$$

Operando in condizioni più energiche, sarà anche possibile di pervenire a prodotti di ossidazione più profonda; ma certamente non al derivato

$$R . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . R$$

perchè esso rappresenta la forma bimolecolare dei nitrosoderivati

$$R . NO$$

i quali, come è noto, con tutta facilità, in presenza di ossidanti anche deboli, si trasformano nei corrispondenti nitroderivati:

$$R . NO_2$$

Le cose procedono invece in modo diverso quando il prodotto azoico contenga un terzo atomo di azoto trivalente; se questo atomo si trova sotto forma di amminogruppo, esso subisce le solite trasformazioni degli amminoderivati aromatici, e l'idrossilammina, che con tutta probabilità in una prima fase si forma, viene successivamente ossidata a nitroso, e nitroderivato ed in parte anche trasformata in sostanze che contengono nuovi azo-ed azossigruppi. Molto più semplice è il caso di una ammina bisostituita, giacchè l'atomo di azoto assume nettamente un atomo di ossigeno per dare il corrispondente ossido.

Per le mie esperienze ho scelto il *p*-dimetilamminoazobenzolo

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . N\ (CH_3)_2$$

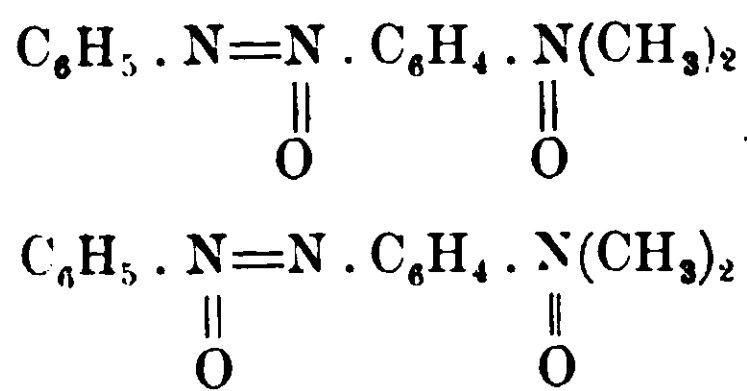
che venne sospeso in acido acetico glaciale, ed al liquido intensamente colorato in rosso venne aggiunto peridrol Merck, in eccesso.

Riscaldando a b. m. la reazione procede molto rapida; ma in tal modo il rendimento non è soddisfacente, e perciò è preferibile di lasciare che l'ossidazione si compia a temperatura ordinaria. Dopo qualche giorno, quando il liquido è diventato giallo-bruno, si diluisce con acqua e poi si aggiunge acido solforico diluito; si separa così un abbondante precipitato costituito da laminette splendenti giallo-aranciate. Riscaldato a 156°, fonde decomponendosi; esso è il solfato della nuova base, per mettere in libertà la quale si stempra il prodotto in acqua e si aggiunge carbonato sodico in lieve eccesso Si raccoglie quindi su filtro; poi si ricristallizza da acqua bollente. Per raffreddamento, si separano lamine dorate, che possiedono un vivo splendore. E' molto solubile nella maggior parte dei solventi, e per l'analisi venne ricristallizzato un'ultima volta da benzolo. Fonde a 127° con decomposizione:

La soluzione acquosa viene ridotta a caldo dall'idrogeno solforato e così si rigenera il dimetilamminoazobenzolo di partenza; la riduzione invece non si compie operando in soluzione acida. La soluzione acquosa viene ridotta a caldo anche dal cloridrato di idrossilammina, oppure dal solfato di idrazina. Con acido solforico diluito fornisce il solfato cui prima si è accennato.

Il dimetilamminoazobenzolo, per azione dell'acqua ossigenata, ha quindi assunto due atomi di ossigeno; le possibilità sono due sole:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}(CH_3)_2 \end{array}$$

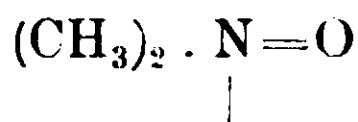
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}(CH_3)_2 \end{array}$$

per decidere fra le quali il prodotto venne trattato con bromo, e successivamente ridotto con stagno ed acido cloridrico. Si ottiene così una base che con cloruro di benzoile fornisce nettamente *p-bromobenzanilide :*

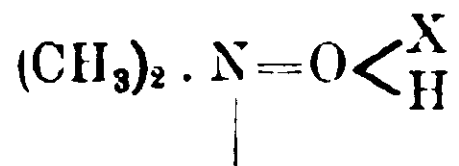
$$C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4Br .$$

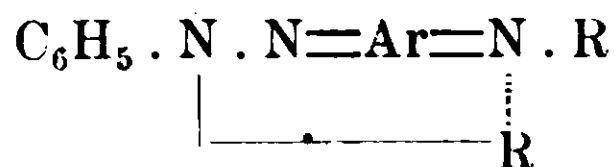
Al prodotto di ossidazione spetta quindi la struttura rappresentate dalla prima delle due formole.

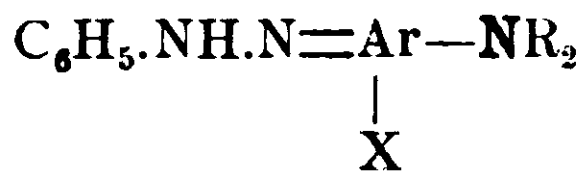
Per quanto riguarda il solfato, siccome gli ordinarli azossicom-

posti, a parità di condizioni, non forniscono sali, si deve ammettere che l'acido sia legato al gruppo

$$(CH_3)_2 . \overset{|}{N}=O$$

e che con molta probabilità si tratti di un *sale di ossonio*, come suppone anche Meisenheimer [1]. Indicando l'acido con XH, il sale avrà la forma:

$$(CH_3)_2 . \overset{|}{N}=O<^{X}_{H}$$

Come è noto, i dimetilamminoazobenzoli allo stato libero sono colorati in giallo, mentre invece i loro sali sono rossi; Hantzsch [2] attribuisce ai primi la struttura

$$C_6H_5 . N . N{=}Ar{=}N . R \quad (\text{N e R uniti})$$

e i sali considera invece come derivati da isomeri di valenza:

$$C_6H_5.NH.N{=}\underset{X}{\underset{|}{Ar}}-NR_2$$

I prodotti da me descritti invece, tanto allo stato libero, quando sotto forma di sali possiedono lo stesso colore: ciò si spiega quando si pensi che in essi l'atomo di azoto legato ai due metili ed all'ossigeno, è pentavalente, e, perciò più non sono possibili strutture analoghe a quelle ammesse da Hantzsch per i composti da lui presi in esame.

Anche il sale sodico dell'eliantina (metilorange) viene ossidato in modo analogo per azione dell'acido peracetico: si formano cristallini gialli che a 233° fondono con decomposizione; più non arrossano con gli acidi, ed il prodotto non venne ulteriormente studiato.

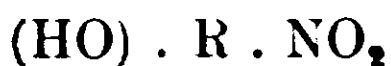
### Sopra gli azossifenoli.

Nel mentre gli azossifenoli della forma:

$$(HO) . R . (N_2O) . R . (OH)$$

(1) Berliner Berichte **46**, (1913), 1149.
(2) ibid., 48, (1915). 174.

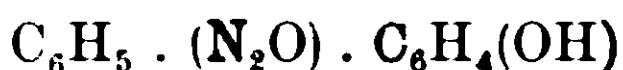
dove R rappresenta un residuo aromatico, si possono facilmente preparare riducendo, nelle opportune condizioni, i nitroderivati:

$$(HO) . R . NO_2$$

e perciò sono sostanze accessibili ed anche bene studiate, le nostre conoscenze sopra gli azossifenoli aromatici che nella lora molecola contengono un solo ossidrile

$$R . (N_2O) . R . (OH)$$

sono ancora quanto mai limitate ed incerte.

Nella letteratura si trova menzionato un paraossiazossibenzolo,

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4(OH)$$

che venne preparato ancora nel 1870 da Kekule ed Hidegh ([1]) per trattamento del paraossiazobenzolo,

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4(OH)$$

con pentacloruro di fosforo. Ma successivamente Wallach e Kiepenheuer ([2]) hanno messo in dubbio l'esattezza di questa formula, la quale venne poi trovata erronea da E. Bamberger e W. Bernays ([3]), i quali pervennero per tutt'altra via ad una sostanza cui si deve attribuire con tutta sicurezza la struttura di un vero paraossiazossibenzolo.

Bamberger rinvenne infatti tale prodotto fra i composti che il nitrosobenzolo fornisce per decomposizione spontanea in presenza di alcali. Ma seguendo questo modo di operare, i rendimenti in prodotto sono minimi; basti pensare che Bamberger, partendo da 300 grammi di nitrosobenzolo pervenne a gr. 0,5 di paraossiazossifenolo, e che da un chilo di nitrosobenzolo non ottenne nemmeno due grammi dell'isomero ortoderivato; come si vede, ci è voluta tutta l'abilità dell'illustre chimico di Zurigo per isolare quantità così piccole di sostanze dal complicatissimo miscuglio che si forma.

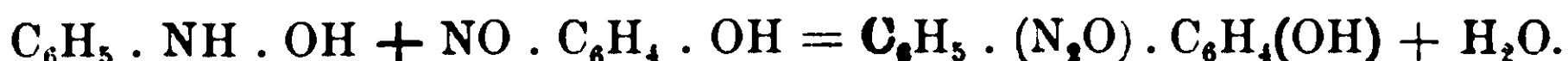
Allo scopo di portare una nuova conferma alle sue vedute, il

([1]) Ber. Berichte. *3*, 235 (1870).
([2]) Ber. Berichte. *14*, 2617 (1881).
([3]) Ibid., *35*, 1624 (1902); cfr. anche Bamberger: Ber. Berichte, *33*, 1939 (1900); ibid., *35*, 1614 (1902).

Bamberger [1] ha in seguito realizzato, in altro modo, la sintesi del medesimo paraossiazossibenzolo. Sebbene nell'azione dei nitrosoderivati sopra le idrossilammine non si formino in generale azossicomposti misti, ma bensì miscugli dei prodotti a radicali aromatici eguali [2]:

$$2R . NH . OH + 2R' . NO = R . (N_2O) . R + R' . (N_2O) . R' + 2H_2O,$$

tuttavia Bamberger e Bernays hanno trovato che nel caso della fenilidrossilammina e del paranitrosofenolo la reazione procede nel senso che essi desideravano:

$$C_6H_5 . NH . OH + NO . C_6H_4 . OH = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4(OH) + H_2O.$$

Ma anche in questo caso i rendimenti sono quanto mai scarsi, giacchè il prodotto principale è costituito da azossibenzolo; partendo infatti da 30 grammi di paranitrosobenzolo e 27 grammi di fenilidrossilammina ebbero 21 grammi di azossibenzolo e 34 grammi di una massa nera resinosa da cui con grande difficoltà isolarono gr. 4,6 di un prodotto cristallino, che riuscirono a dividere in cinque frazioni dai punti di fusione:

154-156° , 151-153° , 142-150°. , 139-148° , 105-116°.

La prima, per ulteriore purificazione, fuse a 156-157°, e si dimostrò identica col paraossiazossibenzolo che essi ottennero, come si è detto, nella decomposizione del nitrosobenzolo. Gli autori, che allora non potevano pensare alle isomerie da me più tardi prevedute e riscontrate, non si occuparono dello studio delle altre frazioni, ma per quanto dirò in seguito è degna di interesse soprattutto quella che fonde a 105-116°.

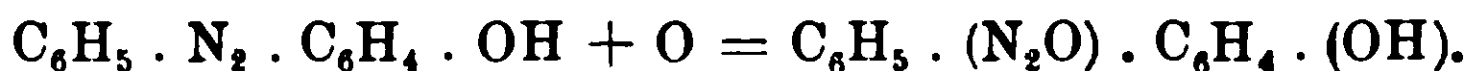
Da quanto ho esposto risulta che i pochi azossifenoli finora noti, vanno annoverati fra le sostanze che più difficilmente si possono ottenere e per tale ragione è stato pressochè impossibile sottoporli ad uno studio ulteriore ed esaminare in modo esauriente il loro comportamento. Per tale motivo io ho cercato di prepararli per altra via, giovandomi, cioè, del processo di ossidazione con acqua ossigenata in soluzione acetica (acido peracetico) che negli altri casi mi ha permesso di trasformare con rendimento quantitativo gli azoderivati nei corrispondenti azossicomposti.

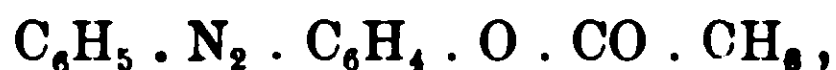
(1) Ber. Berichte, *35*, 1625 (1902).
(2) Ibid., *30*. 2278 (1897).

In questo caso però, a prima vista, si presentava una difficoltà, dovuta alla presenza dell'ossidrile nell'azofenolo di partenza:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . (OH)$$

giacchè non si poteva prevedere che tale prodotto, in generale poco stabile agli ossidanti, fosse anche in grado di resistere all'azione dell'acido peracetico in modo da limitarsi al passaggio:

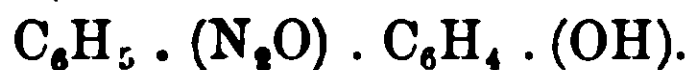
$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . OH + O = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (OH).$$

Per tale ragione io ho iniziato le mie ricerche giovandomi del solito artifizio che consiste nel sostituire l'idrogeno ossidrilico con un radicale che a trasformazione compiuta si potesse poi facilmente eliminare, ed a tale scopo ho preparato il derivato acetilico, che era già noto, del paraossiazobenzolo:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . O . CO . CH_3 ,$$

tanto più che operando in soluzione di acido acetico glaciale era inverosimile che il processo di ossidazione fosse accompagnato anche da eliminazione del residuo acetico.

L'esperienza, anche in questo caso, ha confermata l'esattezza delle previsioni; la soluzione dell'acetilazofenolo infatti, colorata in bruno, per azione dell'acqua ossigenata diventa gialla, e per aggiunta di acqua si separa un prodotto bianco-giallognolo, splendente, che ha la composizione richiesta dall'azossicomposto:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4O . CO . CH_3$$

Saponificato con soda in soluzione alcoolica perde il gruppo acetilico per dare l'azossifenolo, che fonde a 148°:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (OH).$$

Il suo etere etilico, dopo molte ricristallizzazioni da ligroina, fonde a 72°:

$$C_6H_5(N_2O) . C_6H_4 . O . C_2H_5$$

e ridotto con amalgama di alluminio fornisce nettamente l'azoetere:

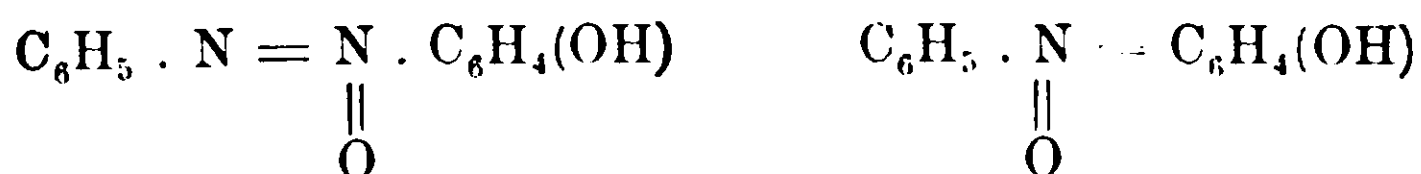
$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . O . C_2H_5,$$

identico a quello gia noto.

Ma tanto il derivato acetilico quanto l'azossifenolo così preparati presentano punti di fusione i quali, sebbene sieno netti, sono di

alcuni gradi più bassi di quelli trovati da Bamberger. Dapprima ho pensato all'azossifenolo di Kekule, che pur fonde a 148°; ma questa sostanza, a differenza della mia, è insolubile negli alcali.

Perciò volli ricercare se anche in questo caso, come in tutti quelli che finora ho studiati, invece di una sostanza sola non si formassero i due isomeri che io aveva preveduti:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_4(OH) \qquad C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4(OH)$$

Infatti dal prodotto fusibile a 148° dopo molte cristallizzazioni ne ho ricavato uno che fonde a 156°, mentre nelle acque madri ne è contenuto un secondo, isomero, che fonde molto più basso, e che a sua volta fornisce un etere etilico fusibile a 75°. Questo etere ridotto con amalgama di alluminio, fornisce del pari l'etere identico al precedente:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . O . C_2H_5 .$$

Sebbene i punti di fusione dei due eteri etilici degli azossifenoli sieno molto prossimi (72° e 75°), essi hanno un comportamento molto diverso, ed il loro miscuglio, a circa parti eguali, fonde verso 55°.

Arrivati a questo punto ho tentato anche l'ossidazione diretta dell'azofenolo:

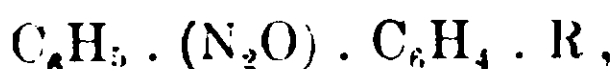
$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OH)$$

ed ho trovato che essa pure procede nettamente, e così sono arrivato in modo più facile allo scopo: anche in questo caso si perviene a due isomeri che poco agevolmente si possono separare l'uno dall'altro, e le proprietà di uno di essi coincidono perfettamente con quello isolato da Bamberger (156°).

Per ora mi limiterò ad indicare i due isomeri con le lettere α e β, senza volere con questo attribuire la formola definitiva di struttura:

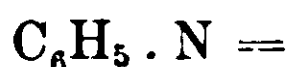
| | p. fus. | | p. fus. |
|---|---|---|---|
| α-paraazossifenolo | 156° | β-paraazossifenolo | 117° |
| derivato acetilico | 89° | derivato acetilico | 73° |
| » etilico | 72° | » etilico | 75° |

Nel caso di altri azossicomposti parasostituiti:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . R ,$$

dove R rappresenta un residuo alogenico, nitrico, carbossilico e solfonico, ci è stato agevole lo stabilire in modo rigoroso quale delle due forme si debba attribuire ai due isomeri:

$$C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N} = N . C_6H_4 . R \qquad C_6H_5 . N = \underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_4 . R$$

studiando principalmente il loro comportamento rispetto al bromo ed all'acido nitrico. A parità di condizioni, infatti, solamente quelli della seconda forma reagiscono con questi reattivi per formare bromo ovvero nitroderivati, nei quaili il nuovo residuo è entrato nell'anello aromatico congiunto all'azoto trivalente:

$$C_6H_5 . N =$$

Ma nel caso degli azossifenoli e dei loro eteri questo metodo non si può più applicare, giacchè ho osservato che anche l'atomo di ossigeno, sotto forma di ossidrile ovvero di ossietile, al pari dell'atomo di azoto trivalente

$$\langle\text{=}\rangle . N = \qquad \langle\text{=}\rangle . O -$$

può favorire per conto suo l'entrata degli alogeni ovvero del gruppo nitrico nell'anello aromatico al quale esso è immediatamente congiunto. Nel caso dell'atomo di azoto trivalente si formano prodotti di addizione intermedii ad azoto pentavalente: nel caso dei fenoli e dei loro eteri invece molto probabilmente si formano derivati dell'ossigeno tetravalente, e le proprietà basiche dell'ossigeno e dei suoi eteri, come è noto, vennero in questi ultimi tempi poste in rilievo da molti chimici. Perciò, contrariamente a quanto si verifica per le altre coppie di azossicomposti isomeri finora studiati, tutti e due gli azossifenoli reagiscono con bromo; lo stesso fanno i loro eteri etilici che danno entrambi monobromoderivati che per caso fondono anche quasi alla stessa temperatura. Uno degli eteri etilici:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . O . C_2H_5$$

è identico a quello descritto due anni or sono da Angeli e Valori [1]; il prodotto invece che fonde a 56° non è improbabile che rappresenti un miscuglio della forma che fonde a 72° con quella che

[1] Rendiconti Lincei, voi. XXI. 1° sem., 729 (1912).

fonde a 75°, forme forse isomorfe e che è pressochè impossibile scindere nei componenti per mezzo di successive cristallizzazioni frazionate. Invece riesce più agevole separare i due azossifenoli da cui derivano nel modo che verrà descritto più avanti e che differiscono fra di loro notevolmente, come si è visto, e per punto di fusione e per solubilità nei diversi solventi.

Rispetto all'acqua ossigenata si comporta in modo analogo anche il p-bromo-p-ossiazobenzolo:

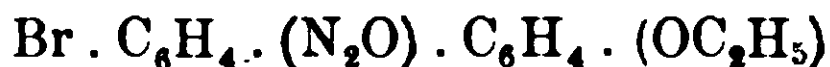
$$Br . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . OH$$

il quale fornisce un azossicomposto:

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . OH$$

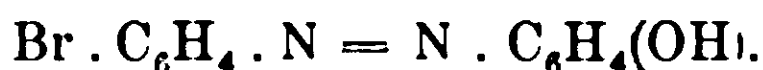
che fonde a 156° assieme ad un altro prodotto che si decompone verso 260° che ancora non venne studiato; esso pure è solubile negli alcali e probabilmente rappresenta l'isomero.

Con etilato sodico e ioduro di etile il primo dà l'etere:

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . (OC_2H_5)$$

il quale per riduzione perde un atomo di ossigeno per dare l'azoetere:

$$Br . C_6H_4 , N = N . C_6H_4 . (OC_2H_5)$$

che a sua volta è identico al prodotto che si prepara eterificando con ioduro di etile il p-bromoazofenolo già noto:

$$Br . C_6H_4 . N = N . C_6H_4(OH).$$

Questi passaggi che si compiono in modo quanto mai netto, non lasciano nessun dubbio sulla struttura di questi prodotti non solo, ma dimostrano che in tutte queste reazioni le sostanze prese in esame reagiscono secondo le forme ossidriliche e non secondo le forme chinoniche, quali per esempio:

$$Br . C_6H_4 . NH . N : C_6H_4 : O$$

ovvero:

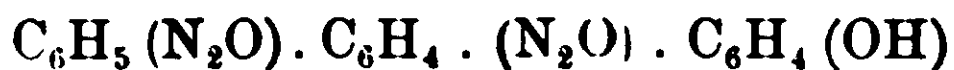
$$Br . C_6H_4 . N(OH) . N : C_6H_4 : O$$

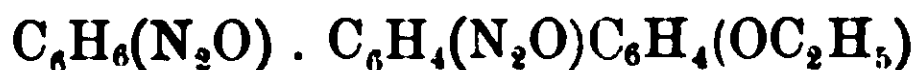
In modo del tutto simile procede anche l'ossidazione dei bisazofenoli: trattando infatti con acqua ossigenata in soluzione acetica il p-bisazofenolo da me descritto [1]:

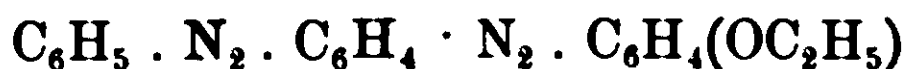
$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH)$$

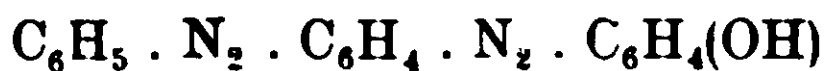
[1] Rendiconti Lincei, vol. XXII, 1° sem., 814 (1913).

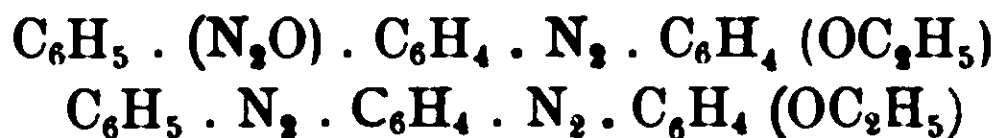
esso assume due atomi di ossigeno per dare un miscuglio di isomeri della forma:

$$C_6H_5\,(N_2O)\,.\,C_6H_4\,.\,(N_2O)\,.\,C_6H_4\,(OH)$$

In questo caso, trattandosi di un bisazoderivato asimmetrico, gli isomeri possibili sono quattro; molto probabilmente finora io sono riuscito ad isolarne tre, che fondono rispettivamente a 200°, 184° e 175°. Dal prodotto che fonde a 184° venne preparato anche l'etere etilico:

$$C_6H_6(N_2O)\,.\,C_6H_4(N_2O)C_6H_4(OC_2H_5)$$

che fonde verso 125° e che è identico ad uno dei prodotti che si ottengono ossidando con acqua ossigenata ([1]):

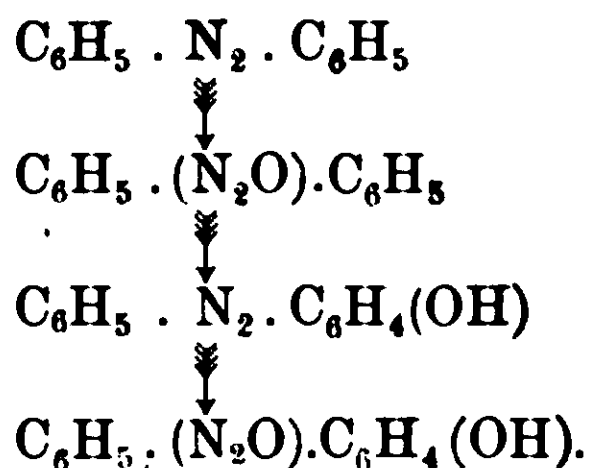
$$C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C_6H_4\cdot N_2\,.\,C_6H_4(OC_2H_5)$$

Con acido solforico concentrato tanto l'etere etilico quanto il bisazossifenolo da cui deriva, si colorano intensamente in violetto; la stessa colorazione che si ottiene sciogliendo in questo reattivo il p-bisazofenolo:

$$C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_4(OH)$$

Come si osserva in quasi tutti i casi finora studiati, anche qui l'acido solforico ha tolto i due atomi di ossigeno e saponificato il gruppo etossilico; a questo riguardo dirò che l'acido solforico saponifica facilmente tali eteri, tanto che anche i prodotti:

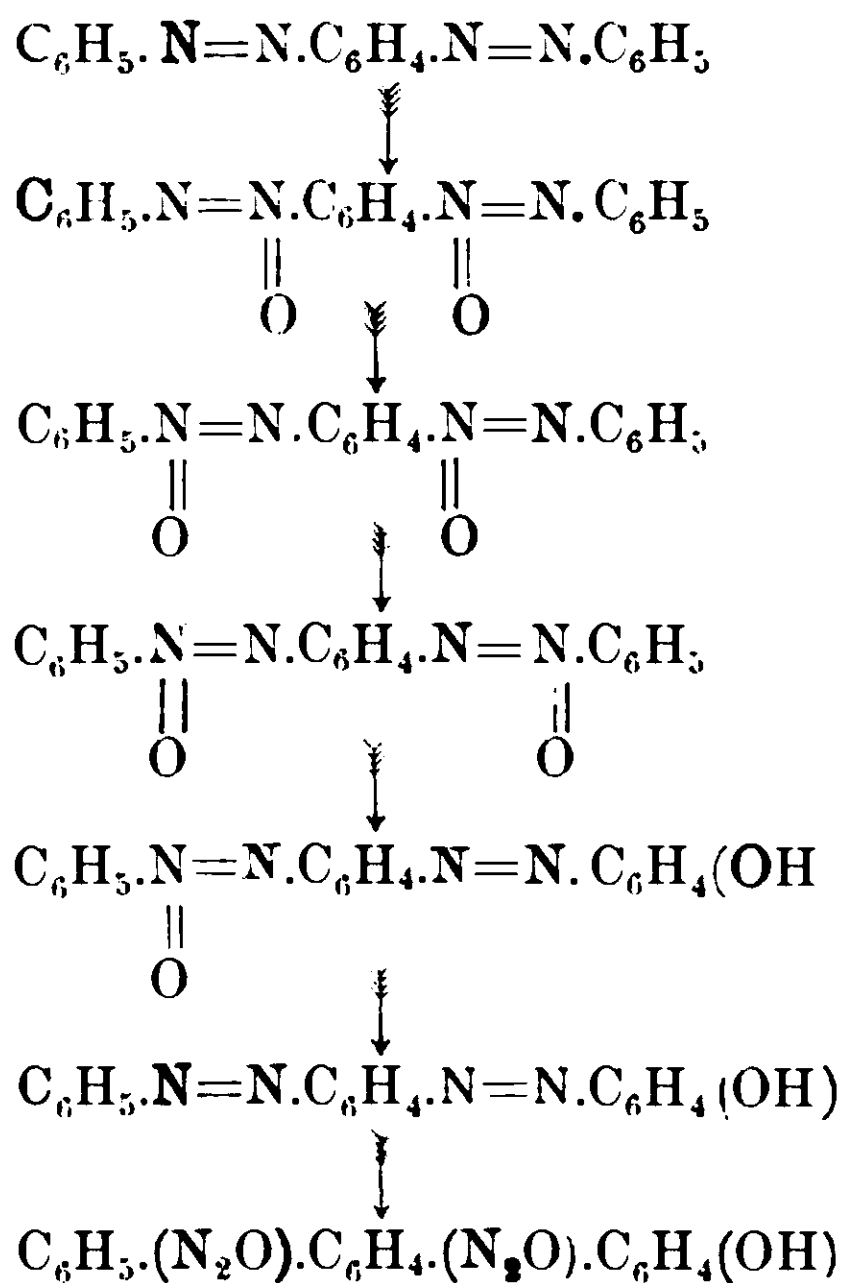
$$C_6H_5\,.\,(N_2O)\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_4\,(OC_2H_5)$$
$$C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_4\,(OC_2H_5)$$

per azione di questo reattivo forniscono subito il bisazofenolo corrispondente

$$C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_4(OH)$$

Riassumendo quanto si è detto e ricordando alcune reazioni descritte prima ([2]) potremo rappresentare col seguente schema i passaggi realizzati partendo dall'azobenzolo:

$$C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5\,.(N_2O).C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C_6H_4(OH)$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5\,.\,(N_2O).C_6H_4\,(OH).$$

([1]) Ibid. pag. 848.
([2]) Rendiconti Lincei, voi. XXII, 1° sem., 201; ibid., 844 (1913).

Partendo invece dal bisazobenzolo si possono effettuare le successive trasformazioni:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4(OH$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4(OH)$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.(N_2O).C_6H_4.(N_2O).C_6H_4(OH)$$

Come prima si è detto, l'azossifenolo meno solubile si può agevolmente avere allo stato di purezza con tutti i caratteri che gli vennero assegnati da Bamberger stesso; ma come si è sempre verificato in tutti i casi finora studiati, torna invece sommamente difficile ottenere alla stato puro l'isomero più solubile ed a più basso punto di fusione; esso si separa sempre con quantità variabili del primo, e ripetendo le cristallizzazioni frazionate non è raro il caso di pervenire nuovamente alla forma che fonde più alta, mentre l'isomero che si vuole isolare finisce per rimanere in gran parte sciolto nelle acque madri.

Per questa ragione, allo scopo di ottenere un prodotto che presentasse i maggiori caratteri di purezza (si comprende che trattandosi di isomeri, le analisi non forniscono nessun criterio), ho dovuto ricorrere ad un artifizio: vale a dire ho trasformato l'azossifenolo ancora impuro nel suo derivato benzoilico, il quale cristallizza assai bene, è molto meno solubile e perciò torna più agevole il purificarlo.

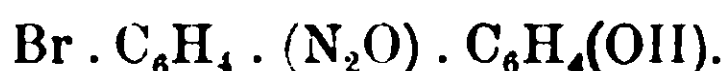
In tal modo, dopo una lunga serie di ricristallizzazioni successive sono pervenuto ad un derivato benzoilico che presenta tutti i

caratteri di un individuo unico, e che per saponificazione fornisce l'isomero allo stato di grande purezza.

Fatto ciò si trattava di stabilire la struttura che spetta ai due isomeri; ma come ho già detto anche qui mi sono imbattuto in nuove difficoltà. giacchè tutte e due le forme reagiscono prontamente tanto col bromo quanto con l'acido nitrico, in causa dell'ossidrile che è presente nella loro molecola; il metodo che mi ha permesso di fissare la costituzione dei prodotti non ossidrilati in questo caso non era quindi più applicabile, e perciò ho dovuto ricorrere ad altri criteri per giungere alla risoluzione del problema.

A tale scopo ho studiati i prodotti di bromurazione successiva che fornisce l'isomero che fonde a 156°; non ho estesa tale ricerca all'altra forma, perchè è molto più difficile averla allo stato di purezza e d'altra parte una volta fissata la costituzione di uno degli isomeri ne seguiva necessariamente anche quella dell'altro.

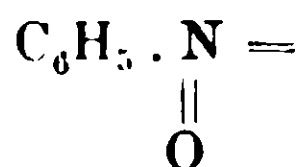
Il p-azossifenolo che fonde a 156° per azione della quantità calcolata di bromo in soluzione cloroformica fornisce subito un monobromoderivato, il quale a sua volta per ulteriore azione del bromo si trasforma in un bibromoderivato. Non fu possibile ottenere per tale via un composto che contenga un maggior numero di atomi di alogeno; ad un tribromoderivato si perviene solamente facendo reagire un eccesso di bromo sopra il p-bromo-p-ossiazossibenzolo descritto nella Nota precedente:

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4(OH).$$

Il bibromocomposto, ridotto con zinco in soluzione acetica, viene scisso immediatamente in anilina e nel bibromoparamminofenolo di Lellmann e Grothmann [1], e fonde a 192° come hanno trovato in seguito Möhlau e Uhlmann [2].

Ciò dimostra quindi che il residuo aromatico primitivo:

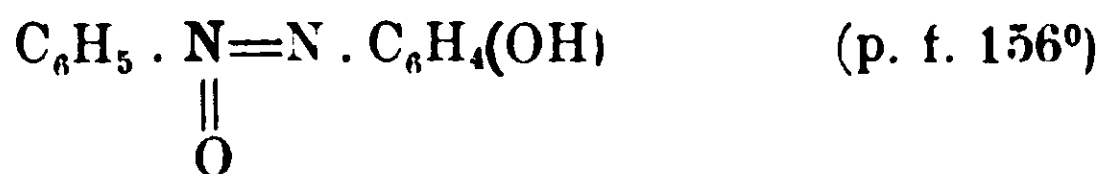
$$C_6H_5 -$$

è rimasto inalterato, è da ciò ne segue anche con tutta probabilità che nell'isomero che fonde a 156° deve essere contenuto l'aggruppamento:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N} = \end{array}$$

(1) Berliner Berichte, *17*, (1884) 2731

(2) Annalen, *289*, 85.

e che perciò gli deve spettare la struttura:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4(OH) \qquad \text{(p. f. } 156^0\text{)}$$

I passaggi descritti si potranno perciò rappresentare per mezzo degli schemi:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . \langle\ \ \rangle (OH)$$

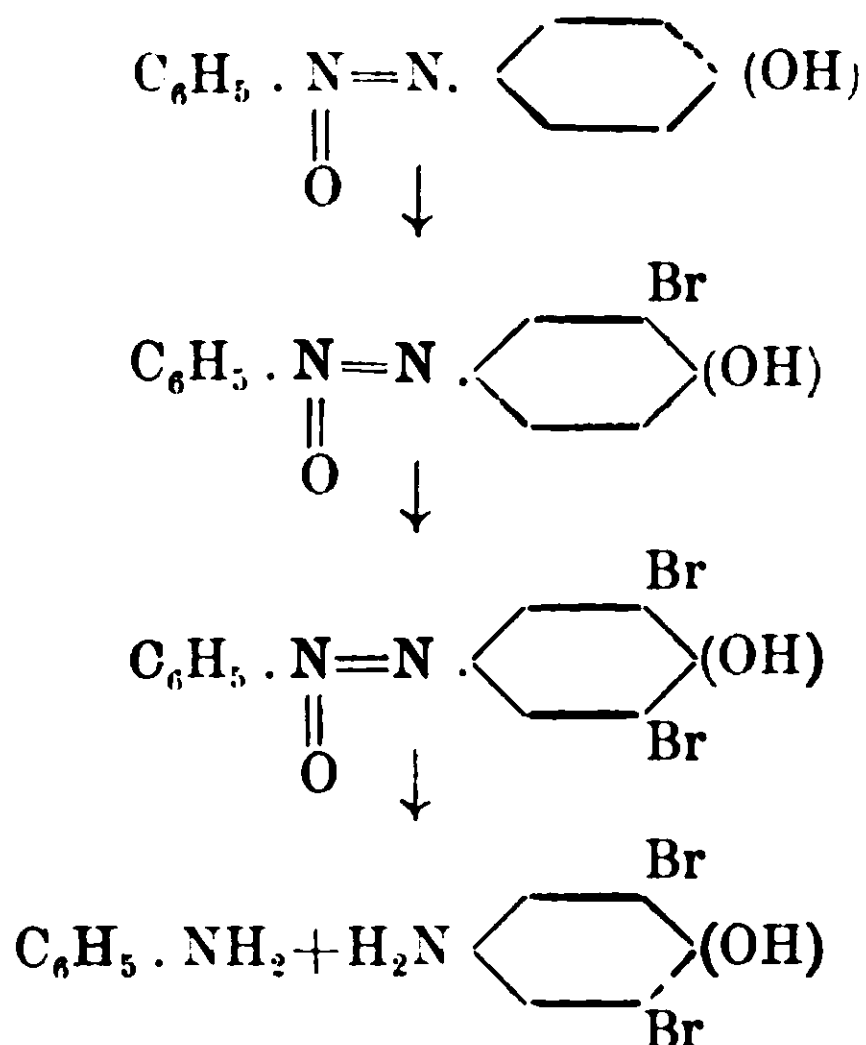
$$\downarrow$$

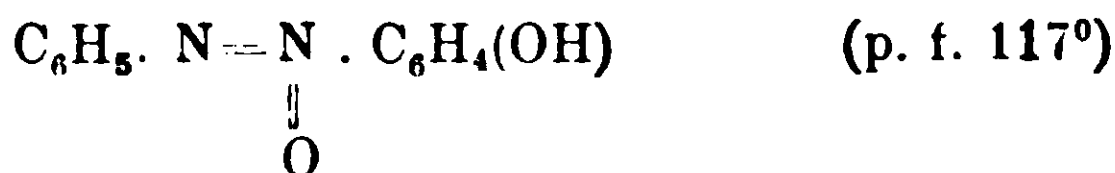
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . \langle\ \ \overset{Br}{\rangle} (OH)$$

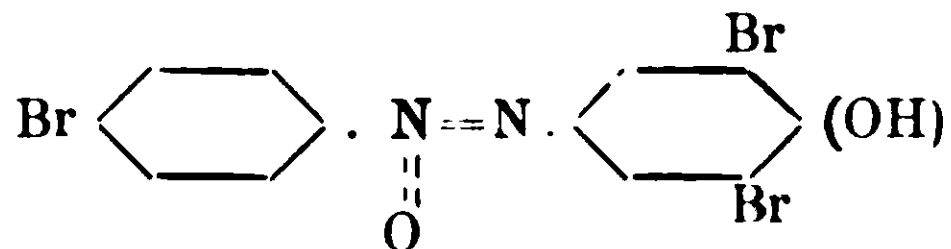
$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . \langle\ \ \overset{Br}{\underset{Br}{\rangle}} (OH)$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . NH_2 + H_2N \langle\ \ \overset{Br}{\underset{Br}{\rangle}} (OH)$$

Fissata in tal modo la costituzione del prodotto che fonde a 156°, ne segue l'altra per il suo isomero:

$$C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4(OH) \qquad \text{(p. f. } 117^0\text{)}$$

Anche il tribromoazossifenolo per riduzione fornisce lo stesso bibromoparamminofenolo, e perciò la sua struttura più probabile è la seguente:

$$Br \langle\ \ \rangle . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . \langle\ \ \overset{Br}{\underset{Br}{\rangle}} (OH)$$

Aggiungerò ancora che non è improbabile che, ancora a suo tempo, Bamberger stesso abbia ottenute tutte e due le forme dei p-azossifenoli, nell'azione del p-nitrosofenolo sopra la fenilidrossilammina, sebbene egli sia limitato a descriverne una soltanto. In tal modo infatti egli ha ottenuto un miscuglio cristallino che riuscì a dividere

in cinque porzioni [1]: la prima frazione fonde a 154-156° ed è costituita principalmente dall'isomero da lui studiato; la frazione quinta fonde invece a 105-116°,. numeri, come si vede, che si accordano abbastanza bene con l'isomero da me scoperto che fonde a 117°. Le tre frazioni intermedie sono senza dubbio costituite da miscugli delle due forme. Ne segue quindi che la reazione fra p-nitrosofenolo e fenilidrossilammina procede assai meno chiara di quanto a tutta prima si poteva ammettere; ciò è provato anche dagli scarsi rendimenti che si ottengono e dalla grande quantità di prodotti secondari che si formano.

Non è improbabile che la formazione dell'ossiazossifenolo, invece di venire rappresentata dall'eguaglianza

$$C_6H_5 . NHOH + ONC_6H_4 . (OH) = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4(OH) + H_2O$$

come suppone Bamberger, sia invece da intendersi in tutt'altra maniera.

Forse anche qui in una prima fase si forma una certa quantità di p-ossiazobenzolo, il quale dal nitrosobenzolo presente viene successivamente ossidato nei due corrispondenti azossicomposti.

Ed un indizio si trova nel fatto che fra i prodotti di decomposizione del nitrosobenzolo, assieme all'azossifenolo, Bamberger ha rinvenuto ancne il corrispondente azocomposto, l'o-ossiazobenzolo:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4(OH)$$

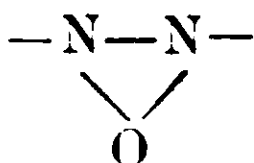
dal quale senza dubbio gli azossifenoli derivano [2].

(1) Berliner Berichte, *35* (1902). 1625.

(2) Lo studio dell'azioue degli alcali sui nitrosobenzolo é stato iniziato da Bamberger nel 1900 (B. Berichte, *33*, pag. 1939), il quale trovò ohe i prodotti principali della reasione sono nitrobenzolo ed azossibenzolo, senza cercare però di spiegare l'andamento di questa trasformazione. Nello stesso anno (Rendiconti Lincei, 1900, 2. semestre, pag. 181), e precisamente appena letto il lavoro del Bamberger, io ho fatto vedere che la reazione fra nitrosobenzolo ed alcali procede in gran parte in modo analogo a quella che avviene fra aldeidi ed alcali, vale a dire che in entrambi i casi si tratta di processi correlativi di ossidazione e riduzione che si possono anche esprimere nel seguente modo:

$$\frac{R . COH}{R . COH} + \frac{O}{H_2} = \frac{R . COOH}{R . CH_2 . OH} ; \quad \frac{R . NO}{R . NO} + \frac{O}{H_2} = \frac{R . NO_2}{R . NH . OH}$$

In quest'ultimo caso la fenilidrossilammina che si forma, reagisce col nitrosobenzolo ancora presente per dare azossibenzolo. Due anni più tardi Bamberger (B. Berichte. *35*, 1608) ripete queste stesse considerazioni, senza però citare il mio nome.

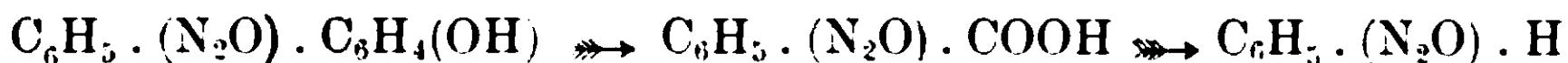
Ho già iniziate alcune esperienze dirette a portare una conferma a questa supposizione, e fin d'ora farò notare che nello stesso modo è senza dubbio da intendersi anche la formazione e la struttura dei due o-azossifenoli isomeri ottenuti pure da Bamberger nella stessa reazione ([1]). Questo chimico inclina a considerare tali composti come stereoisomeri (*cis* e *trans*) ([2]) nei quali figura sempre l'anello:

ma in seguito a quanto io ho trovato più tardi non vi ha dubbio che essi pure sieno da rappresentarsi per mezzo delle formole:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . \overset{(OH)}{C_6H_4} \qquad\qquad C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . \overset{(OH)}{C_6H_4}$$

perfettamente analoghe a quelle stabilite per i due isomeri para-derivati.

**L'ossidazione degli azossifenoli e la struttura dei diazoidrati.**

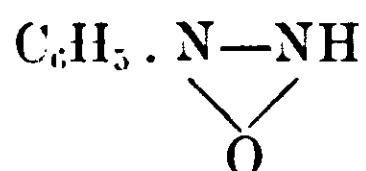
Gli azossifenoli vengono facilmente ossidati dal permanganato in soluzione alcalina. La prima esperienza in proposito venne eseguita ancora nel 1900 da Bamberger ([3]) operando sull'unico p-azossifenolo (p. f. 156°) che egli era riuscito ad ottenere. Egli trovò che in tal modo si perviene all'isodiazotato e che non si forma diazotato normale. Senza dubbio si tratta del passaggio:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4(OH) \twoheadrightarrow C_6H_5 . (N_2O) . COOH \twoheadrightarrow C_6H_5 . (N_2O) . H$$

il quale stabilisce anche una relazione fra azossiderivati e diazocomposti.

Secondo Bamberger che, come si è detto, conosceva allora un solo azossifenolo al quale attribuiva la costituzione data da Kekule, tale passaggio non permette di trarre conclusioni sulla struttura dell'isodiazobenzolo e dice che una tale cosa non sarebbe possibile nemmeno ammettendo che la costituzione dell' azossibenzolo fosse nota

([1]) Berliner Berichte, *33* (1900). 1953.
([2]) Berliner Berichte, *35* (1902), 1017.
([3]) Berliner Berichte, *33* (1900), 1957.

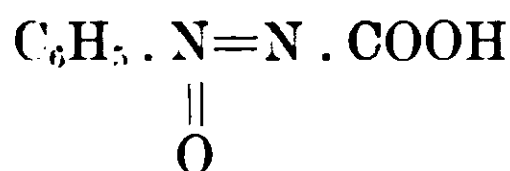
con sicurezza, giacchè non si può escludere che dapprima si formi un composto di struttura analoga all'azossibenzolo:

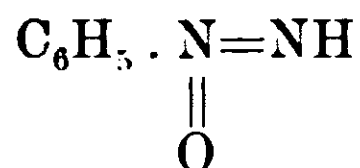
$$C_6H_5 . N—NH \quad \text{(N e NH legati entrambi a O)}$$

che poi si trasforma:

$$C_6H_5 . (N_2O)H \longrightarrow C_6H_5 . N{=}N . OH .$$

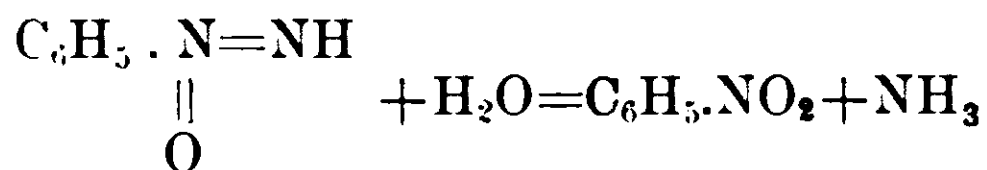
Ora però che in seguito alle mie ricerche la struttura degli azossicomposti è definitivamente stabilita e che venne dimostrata anche l'esistenza di due p–azossifenoli, anche l'esperienza di Bamberger, per quanto isolata, acquista un altro significato.

E' infatti molto probabile che in una prima fase si formi l'azossiacido.

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . COOH$$

che perdendo anidride carbonica darebbe origine al termine:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}NH$$

che potrebbe anche rappresentare la struttura dell'isodiazotato.

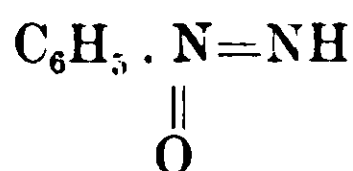
Ad una tale formola ha accennato ancora Kekule, e più tardi venne presa in considerazione anche da Bamberger [1]; Hantzsch invece si è dimostrato contrario [2], in primo luogo perchè, secondo lui, non sarebbe più un diazocomposto e poi perchè sarebbe da considerarsi come un imminonitrobenzolo, mentre invece dalla sua molecola non si riesce ad eliminare ammoniaca:

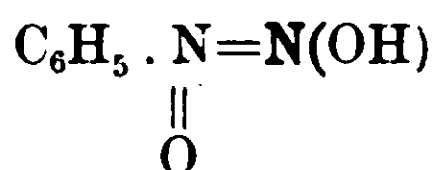
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}NH + H_2O = C_6H_5.NO_2 + NH_3$$

Hantzsch, come è noto, ammette l'esistenza di due diazobenzoli stereoisomeri:

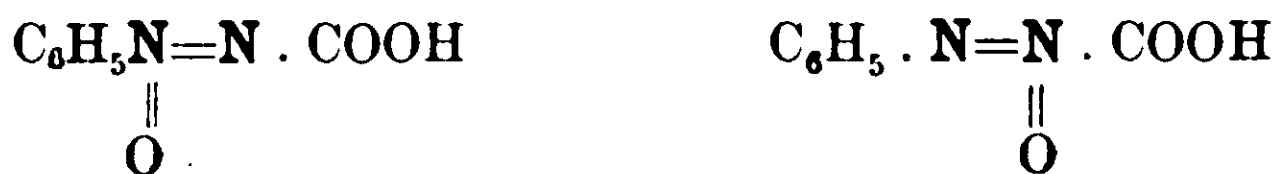
$$\begin{matrix} Ar . N \\ \| \\ N . OH \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} Ar . N \\ \| \\ HO . N \end{matrix}$$

(1) Liebig's Annalen ***313***, **96**.
(2) Die Diazoverbindungen. Stuttgart 1903.

Solamente i secondi reagiscono di preferenza, in modo più o meno rapido con i fenoli e con le ammine; sono i più esplosivi ed anche quelli che più facilmente vengono ridotti ad idrazine ovvero ossidati a nitrammine. Hantzsch insomma crede che anche a questi idrati si possano estendere le due forme di configurazione che sono state riscontrate per i diazonitrili e per i diazosolfonati, ma nel caso degli idrati non si comprende come due stereoisomeri possano presentare una così grande differenza di comportamento e d'altra parte è conosciuto un solo sale ed un solo etere Ar . N=**N** . (OR) e non due come le vedute di Hantzsch richiederebbero. D'altra parte non è detto che un prodotto:

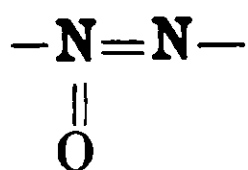
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=NH \end{array}$$

debba poter cedere ammoniaca, nello stesso modo che non si può ottenere idrossilammina dal composto perfettamente analogo:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=\mathbf{N}(OH) \end{array}$$

Si comprende subito che per ossidazione dei due azossifenoli molto probabilmente si arriverà ai due acidi isomeri:

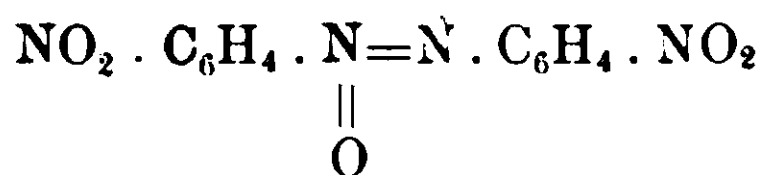
$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{\mathbf{N}}=\mathbf{N} . COOH \qquad\qquad C_6H_5 . \mathbf{N}=\underset{\underset{O}{\|}}{\mathbf{N}} . COOH$$

dallo studio dei quali si potranno avere dati importanti riguardo al problema ancora oscuro che si riferisce alla struttura ed al comportamento dell'idrato di diazobenzolo.

### I poliazossicomposti.

Finora erano noti composti nei quali era contenuto uno solo dei residui caratteristici degli azossicomposti:

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{\mathbf{N}}=\mathbf{N}-$$

ed anche nella sintesi in cui si poteva attendersi la formazione di

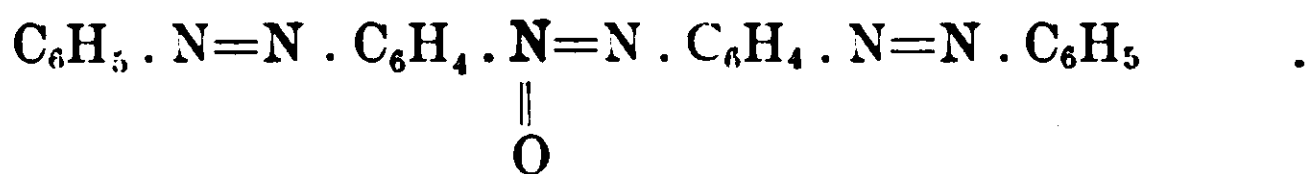
poliazossicomposti, come nell'azione degli alcali sul parabinitroazobenzolo, come prodotto finale si otteneva solamente il derivato:

$$NO_2 . C_6H_4 . N{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N} . C_6H_4 . NO_2$$

In vista delle nuove isomerie da me recentemente riscontrate in questa classe di sostanze, presentava un particòlare interesse il poter preparare derivati che nella loro molecola contenessero un maggiore numero di azossigruppi, e perciò ho iniziate subito alcune esperienze dirette a questo scopo, vale a dire ho sottoposto all'azione dell'acqua ossigenata i poliazoderivati, che naturalmente ho scelto fra i più facilmente accessibili.

I termini presi in esame furono l'azocomposto;

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6N_4 . N{=}N . C_6H_5 ,$$

ottenuto secondo le prescrizioni di Mills ([1]) ed il prodotto:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_5 .$$

che ancora non si conosceva ([2]). Esso venne preparato facendo reagire l'alcoolato sodico sopra il paranitroazobenzolo:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

di Angeli e Alessandri.

In entrambi i casi l'ossidazione è proceduta in modo netto e perciò sono facilmente arrivato ai nuovi termini che cercava.

### Bisazossibenzolo

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5$$

Il disazobenzolo di Mills venne sospeso in molto acido acetico glaciale e riscaldando a b. m. si aggiunge acqua ossigenata al 30 $^0|_0$,

([1]) Iournal of the Chemical Socièty, *67* (1895), pag. 929.

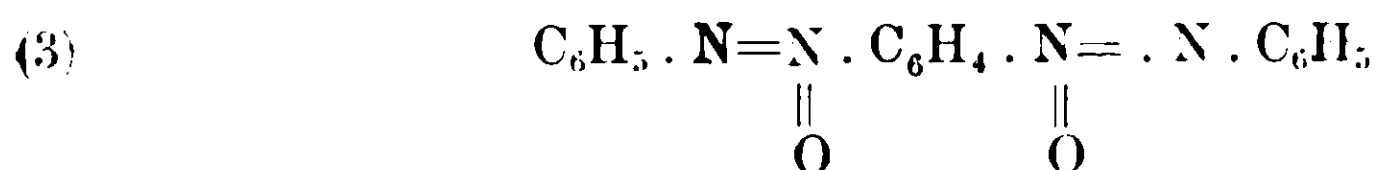
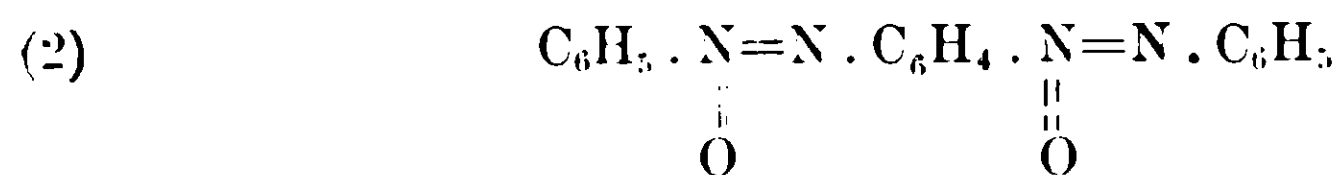
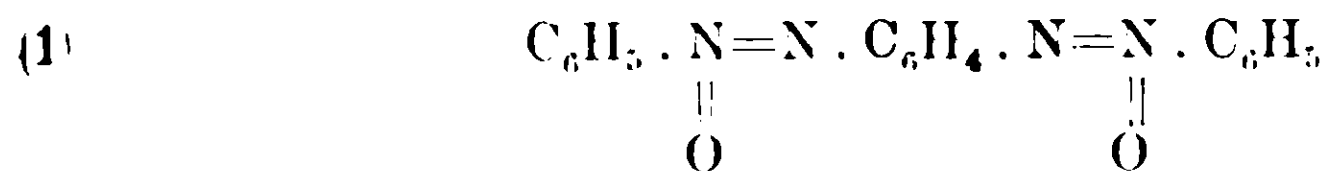
([2]) Nei trattati viene riferito che una sostanza di questa forma venne ottennta ancora molti anni or sono da Janowsky (Beilstein. voi. IV, pag. 1350); ma in seguito alle ricerche di Werner (Berliner Berichte, *32*, 3256) che hanno trovate inesatte quasi tutte le esperienze del Janowsky, tale sostanza venne cancellata dalla letteratura (Beilstein. Supplemento IV pagina 996).

in eccesso (peridrol Merck). Il colore bruno del liquido va facendosi sempre più chiaro e dopo qualche ora di riscaldamento è diventato giallo. Per raffreddamento il tutto si rapprende in un magma di lamine gialle, splendenti, che vennero raccolte alla pompa e lavate con acqua.

il prodotto seccato a 100° è purissimo e fonde a 155°. Conformemente a quanto venne esposto nei precedenti lavori sopra questo argomento, trattandosi di un azoderivato simmetrico, erano possibili tre forme di azossiderivati, prescindendo dai casi di stereoisomeria:

(1) $C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=N . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=N . C_6H_5$

(2) $C_6H_5 . N=\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=N . C_6H_5$

(3) $C_6H_5 . N=\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . N= . \underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_5$

e per decidere quale delle tre torme spettasse al composto da me ottenuto, l'ho trattato nel modo più volte descritto con bromo, a freddo ed in presenza di una piccola quantità di limatura di ferro. Come è noto, un atomo di bromo in posizione para entra per ogni residuo:

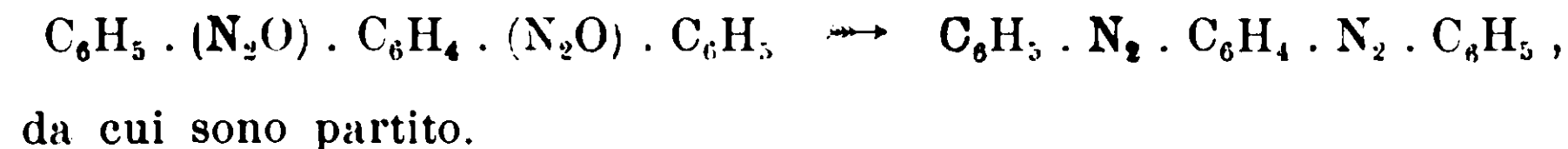
$$C_6H_5 . N=$$

contenuto nella molecola del prodotto da cui si parte.

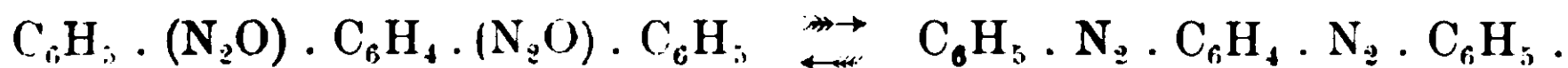
La nuova sostanze ha fornito un *bibromoderivato* e perciò al bisazossibenzolo spetta con tutta probabilità la forma (3).

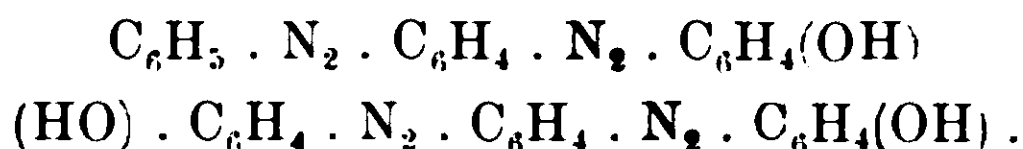
Naturalmente trattandosi di prodotti molto più complicati di quelli che finora vennero presi in esame, *a priori* non si poteva escludere che a parità di composizione, il bisazossibenzolo possedesse anche una struttura diversa di quella che io gli ho attribuita. E perciò ho incominciato dal vedere, come ho già fatto per i termini più semplici, se per riduzione nelle condizioni opportune esso fornisse di nuovo il bisazobenzolo di Mills [1]:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 ,$$

da cui sono partito.

[1] Journal of the Chemical Society, *67*, (1895), pag. 929.

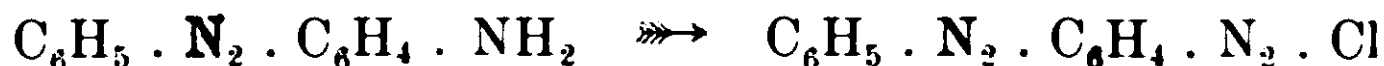
L'esperienza è stata favorevole, la riduzione procede in modo netto e perciò al bisazossibenzolo spetta realmente la struttura che fin da principio io gli aveva assegnata. Ciò fa vedere inoltre che la reazione è invertibile:

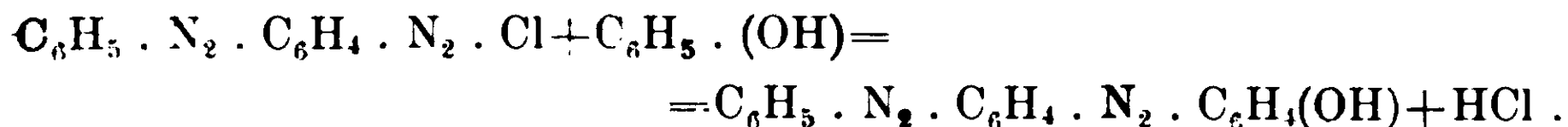
$$C_6H_5 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_5 \,.$$

Il bisazossibenzolo, per azione dell'acido solforico concentrato a 100°, si trasforma facilmente in due prodotti, entrambi solubili negli alcali con colorazione rossa, ai quali spetta probabilmente la struttura:

$$C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4(OH)$$
$$(HO) \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4(OH) \,.$$

Siccome il secondo si forma in quantità assai piccola ed è quasi insolubile in tutti i solventi, non ho potuto sottoporlo finora ad un esame più approfondito e perciò ho dovuto limitarmi allo studio del primo, tanto più che non si poteva escludere l'altra forma isomera egualmente possibile:

$$C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_3(OH) \,.\, N_2 \,.\, C_6H_5 \,.$$

A tale scopo ne ho fatta la sintesi e sono arrivato all'identico prodotto diazotando l'amminoazobenzolo in presenza di acido cloridrico:

$$C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, NH_2 \rightarrow C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, Cl$$

e successivamente trattando il prodotto con fenolo:

$$C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, Cl + C_6H_5 \,.\, (OH) =$$
$$= C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4(OH) + HCl \,.$$

L'ossidrile si trova, come sempre, in posizione para e perciò la struttura del nuovo composto rimane fissata con tutta sicurezza. L'ossiazocomposto fornisce facilmente un etere etilico:

$$C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, (OC_2H_5) \,,$$

che fonde a 138° e che presenta i caratteri delle sostanze che dànno i così detti cristalli liquidi.

In questo caso perciò la trasformazione di Wallach è accompagnata in parte, come si vede, anche da un processo di riduzione, nello stesso modo che per azione dell'acido solforico concentrato sopra i due p-bromoazossibenzoli, assieme al p-bromoossiazobenzolo si

forma anche l'azocomposto che contiene un atomo di ossigeno in meno (¹):

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5 \twoheadrightarrow \begin{cases} Br . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH) \\ Br . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 . \end{cases}$$

In modo ben diverso però procede la reazione quando invece di far reagire l'acido solforico sopra il bisazossibenzolo (p. f. 155°) alla temperatura di 100°, si operi a 0°, vale a dire raffreddando accuratamente con ghiaccio. Limitando la durata a pochi minuti, il prodotto rimane inalterato, ma prolungando l'azione a qualche ora, la sostanza di partenza scomparisce del tutto e si ottengono altri prodotti, due insolubili negli alcali, entrambi giallo-aranciati ed un terzo colorato in rosso facilmente solubile nella soda con intensa colorazione rossobruna.

I due primi vengono trattati con benzolo in cui sono molto solubili, specialmente a caldo; il meno solubile si presenta in lamine splendenti, giallo-aranciate e che fondono a 168°; all'analisi dimostrò essere un isomero del bisazossibenzolo di partenza (155°) e per riduzione con amalgama di alluminio conduce del pari all'identico bisazobenzolo di Mills:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 .$$

L'acido solforico a 0° lo lascia inalterato; operando a 100° invece fornisce gli stessi prodotti che si hanno dall'isomero che fonde a 155°. Con bromo a freddo rimane inalterato; riscaldando fornisce piccola quantità di un derivato polibromurato.

Nel benzolo da cui venne separata questa sostanza rimane, come ho detto, un prodotto più solubile che viene purificato prima da alcool e poi da ligroina. Ha l'aspetto del precedente isomero, ma la sua tinta tende maggiormente verso l'aranciato e fonde più basso, a 148°. Si forma in quantità assai piccola e perciò finora non ho potuto studiarlo ulteriormente. Nemmeno esso viene modificato dall'acido solforico a 0°, a differenza dell'isomero che fonde a 155°.

Il prodotto solubile negli alcali costituisce una polvere cristallina colorata in rosso, ma senza riflessi metallici.

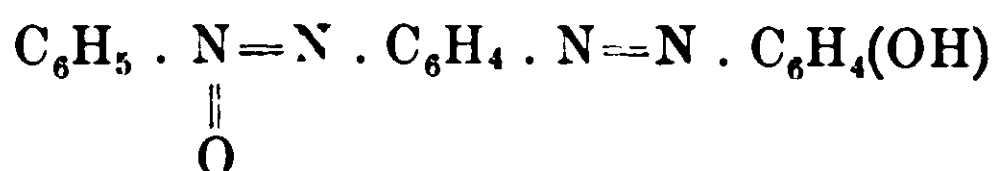
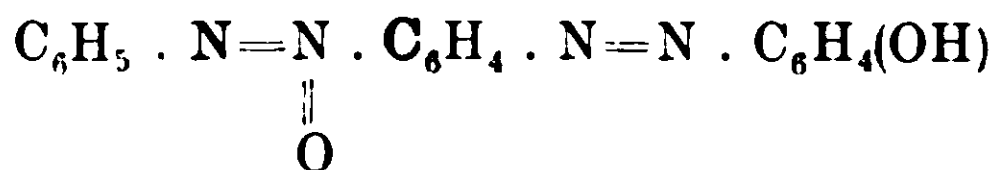
Fonde a 203° e fornisce un derivato monobenzoilico ed un etere

(¹) Angeli e Valori, Rendiconti Lincei, vol. XXI (1912), 1° semestre, pag. 165.

mono-etilico. È un nuovo isomero delle sostanze precedenti ma esso deve contenere un ossidrile e perciò è molto probabile che rappresenti un prodotto della trasposizione di Wallach compiuta solo per metà, cui spetta forse l'una o l'altra delle due forme:

$$C_6H_5 \,.\, \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N \,.\, C_6H_4 \,.\, N{=}N \,.\, C_6H_4(OH)$$

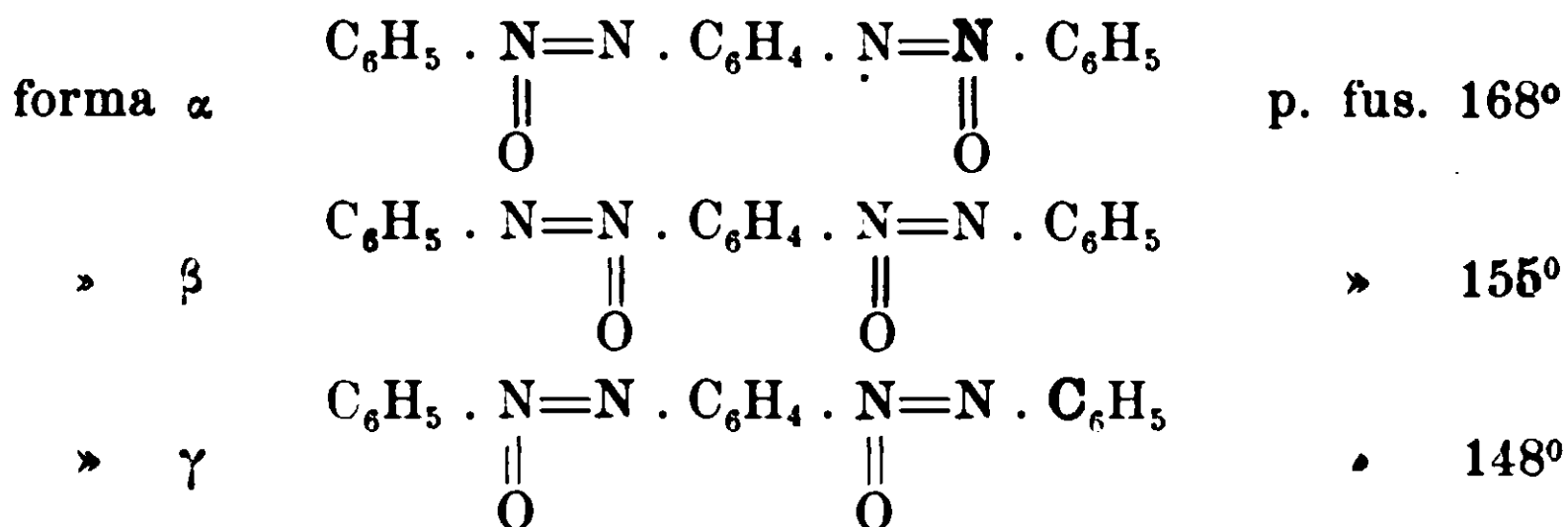
ovvero:

$$C_6H_5 \,.\, N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N} \,.\, C_6H_4 \,.\, N{=}N \,.\, C_6H_4(OH)$$

Come ho accennato prima il bisazossibenzolo (155°) per azione del bromo dà facilmente un bibromoderivato che fonde a 230°; invece l'isomero che fonde a 168°, a parità di condizioni, rimane in gran parte inalterato all'azione di questo reattivo.

Perciò, tenendo conto di quanto ho prima esposto nelle precedenti comunicazioni ai tre prodotti isomeri da me ottenuti e che precisamente corrisponderebbero a quelli preveduti dalla teoria, con molta probabilità saranno da assegnarsi le formole:

forma α $\quad C_6H_5 \,.\, \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N \,.\, C_6H_4 \,.\, N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N} \,.\, C_6H_5 \quad$ p. fus. 168°

» β $\quad C_6H_5 \,.\, N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N} \,.\, C_6H_4 \,.\, \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N \,.\, C_6H_5 \quad$ » 155°

» γ $\quad C_6H_5 \,.\, \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N \,.\, C_6H_4 \,.\, \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N \,.\, C_6H_5 \quad$ » 148°

che in vista delle grandi difficoltà che presenta questo genere di studî, io naturalmente comunico con tutto riserbo.

*L'azossicomposto:*

$$C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_5$$

venne preparato come si è detto prima facendo reagire l'alcoolato sodico sopra il paranitroazobenzolo. Laminette rosse che fondono verso 215°. Esso è identico al composto che si può ottenere anche ossidando il p-ammînoazobenzolo con acqua ossigenata in soluzione acetica.

Per preparare il *triazossibenzolo:*

$$C_6H_5 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_5$$

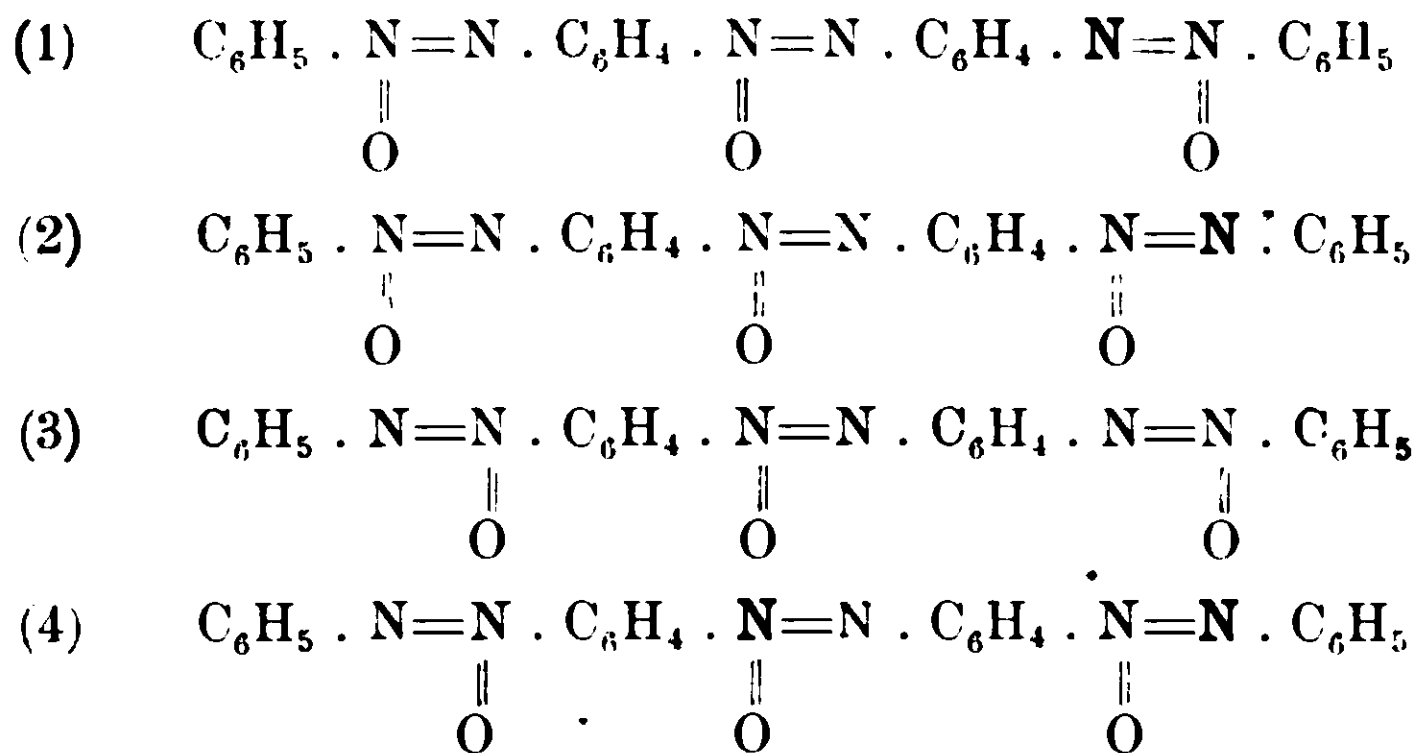
si sospende in acido acetico glaciale bollente l'azossiderivato finamente polverizzato, allo scopo di aumentarne la superficie, essendo quasi insolubile, e quindi si aggiunge acqua ossigenata al 30 %, riscaldando a b. m. In questo caso l'ossidazione procede molto lenta, tanto che sono necessari diversi giorni di riscaldamento, aggiungendo nuove quantità di acqua ossigenata. Purificato da benzolo bollente si presenta sotto forma di lamine dorate, che hanno vivo splendore e che fondono a 230°.

Evidentemente per queste sostanze sono possibili quattro forme isomere:

$$(1) \quad C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_4 . N=\underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_5$$

$$(2) \quad C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_5$$

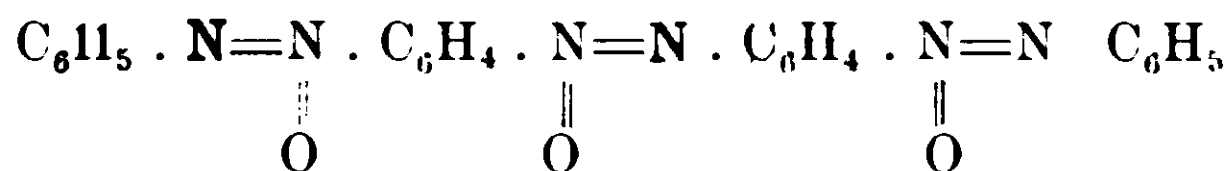
$$(3) \quad C_6H_5 . N=\underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_4 . N=\underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_5$$

$$(4) \quad C_6H_5 . N=\underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_5$$

Anche in questo caso lo studio dell'azione del bromo ha permesso di decidere quale sia la formola più probabile che spetta al nuovo composto.

La (1) non doveva reagire con questo reattivo, le (2) e (3) a parità di condizioni potevano fornire un derivato monoalogenato, dalla (4) invece era da aspettarsi un bibromocomposto. A questo scopo la sostanza venne trattata a freddo con piccola quantità di bromo in presenza di un po' di limatura di ferro; dopo alcuni minuti si aggiunge eccesso di soluzione di anidride solforosa per eliminare il bromo che non ha reagito ed il prodotto si ricristallizza dal benzolo bollente, in cui è poco solubile. Nel benzolo rimangono sciolti altri prodotti che non abbiamo ancora studiati.

Si ottiene così una polvere gialla, microcristallina che si decompone verso 265°. È un *bibromoderivato.*

Al nuovo composto con grande probabilità spetta quiudi la formola (4):

$$C_6H_5 . N=\underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N . C_6H_4 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}=N \quad C_6H_5$$

Anche il triazossibenzolo per azione dell'acido solforico concentrato subisce la trasposizione di Wallach; dopo breve tempo, a b. m., il liquido si colora intensamente in azzurro e versando in acqua si separa una sostanza che negli alcali si scioglie con colorazione rossa, e che ancora non abbiamo esaminata.

Nel seguente specchietto sono riuniti alcuni caratteri dei tre azossicomposti:

| | Azossibenzolo | Bisazossibenzolo | Triazossibenzolo |
|---|---|---|---|
| Punto fusione . . . . | $36^0$ | $155^0$ | $230^0$ |
| Colore . . . . . . . . | giallo chiaro | giallo intenso | giallo dorato |
| Con $H_2SO_4$ a $100^0$ si colora | rosso aranciato | violetto | azzurro |
| Con bromo fornisce . . | bromoderivato | bibromoder. | bibromoder. |

Così sono arrivato alla fine del breve riassunto dei lavori sopra gli azossicomposti, che in questi ultimi anni vennero eseguiti nel mio laboratorio. L'azossibenzolo, il primo rappresentante degli azossicomposti aromatici, fu scoperto nel 1841 da Zinin, professore a Pietroburgo, e la sua costituzione venne più tardi stabilita da Kekule.

Ancora parecchi anni or sono io avevo comunicato privatamente al Prof. E. Bamberger del Politecnico di Zurigo i miei dubbi sopra l'esattezza di tale struttura ed egli mi rispose che io potevo benissimo avere ragione ma che pur troppo mancavano i mezzi per dimostrarlo. Ed infatti solamente dopo di avere immaginato le nuove reazioni mi fu possibile ottenere anche gli isomeri, l'esistenza ed il comportamento dei quali sono in pieno accordo con quanto la teoria aveva fatto prevedere.

I dettagli sperimentali si trovano tutti nei

**Lavori da cui venne desunta la presente Nota.**

1. Angeli A., Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs, Stuttgart, 1908.
2. Angeli A., *Sopra l'ossidazione degli azoderivati.* Rendic. Lincei, (1910), voi. XIX, 1° sem., pag. 793.
3. Angeli e Alessandri L., *La struttura degli azossicomposti.* Ibid., (1911), vol. XX, 1° sem., pag. 896.

4. Angeli e Alessandri L., *Ricerche sopra gli azossicomposti.* Ibid., (1911), voi. XX, 2° sem., pag. 170.
5. Angeli, Alessandri e Mancini, *Sopra gli eteri N-fenilici delle ossime.* Ibid., (1911), voi. XX, 1° sem., pag. 546.
6. Angeli e Valori B.. *Ricerche sopra gli azossicomposti aromatici.* Ibid., (1912), voi. XXI, 1° sem., pag. 155.
7. Angeli e Valori B., *Nuove ricerche sopra gli azossicomposti.* Ibid., (1912), voi. XXI. 1° sem.. pag. 729.
8. Valori B., *Sulla struttura di un bromonitroazossibenzolo.* Ibid., (1912), voi. XXI, 1° sem., pag. 794.
9. Angeli e Valori B., *Nuovi derivati dell'azossibenzolo.* Ibid., (1913), vol. XXII, 1° sem., pag. 132.
10. Angeli A., *Sopra i poliazossicomposti.* Ibid., (1913), voi. XXII, 1° sem., pag. 356.
11. Angeli A., *Sopra i poliazossicomposti.* Ibid., (1913), voi. XXII, 1° sem., pag. 844.
12. Angeli A., Ueber di Konstitution der Azoxyverbindungen, Stuttgart, 1913.
13. Angeli A., *Sopra gli azossifenoli.* Rend. Lincei, (1914), voi. XXIII, 1° sem., pag. 557.
14. Angeli A., *Sopra gli azossifenoli.* Ibid., (1914), voi. XXIII, 2° sem., pag. 30.
15. Valori B., *Sopra un nuovo poliazobenzolo.* Ibid., (1914), voi. XXIII, 2° sem:, pag. 213.
16. Valori B., *Sopra alcuni derivati dell'azossibenzolo.* Ibid., (1914), voi. XXIII, 2° sem., pag. 284.
17. Angeli A., *Ossidazione di azochetoni ed azonitrili.* Ibid., (1915), voi. XXIV, 1° sem., pag. 1185.
18. Angeli A., *Sopra l'ossidazione del dimetilamminoazobenzolo.* Ibid., (1915). voi. XXIV, 1° sem., pag. 1190.

# Sopra una trasformazione del nopinone.

Nota di ENRICO RIMINI.

(Giunta il 27 aprile 1916).

Dovendo, a complemento di altre ricerche, preparare il pernitrosonopinone, non ancora noto, per studiarne il comportamento coll'acido solforico concentrato; risultando dall'altra parte da mie precedenti esperienze che alcuni chetoni biciclici quali ad es. il tannacetone ed il carone, per tale trattamento si trasformano nello stesso prodotto al quale si perviene dai rispettivi pernitrosocomposti ed essendo altresì noto, per gli studi del Wallach, che il nopinone per ebollizione con acido solforico diluito si trasforma in piccola quantità in $\Delta^2$ isopropilexenone; così ho creduto opportuno di indagare anzitutto come si comportasse il nopinone coll'acido solforico concentrato a freddo.

Il nopinone preparato, secondo le norme del Wallach, da una essenza di trementina francese p. eb. 164°-165°. purificato per mezzo del suo semicarbazone e posto in libertà con anidride ftalica, fu trattato come segue:

Quattro grammi di prodotto vennero fatti cadere a piccole porzioni in 20 cc. di $H_2SO_4$ concentrato raffreddati esternamente con ghiaccio e sale ed agitati ininterrottamente mediante agitatore meccanico. Si avvertì ben presto svolgimento di anidride solforosa ed il liquido andò mano colorandosi in rossastro. Ad operazione compiuta il miscuglio fu versato su ghiaccio ed estratto con etere; si lavò la soluzione eterea con soda e poi con acqua, si eliminò il solvente e si distillò il residuo in corrente di vapore.

Passarono gocce oleose in sul principio leggere e chiare, da ultimo colorate in giallo e più dense dell'acqua, che estratte con etere, vennero fatte reagire, in soluzione idroalcoolica, con acetato di semicarbazide.

Si ebbe un miscuglio di semicarbazoni dal quale per ripetute cristallizzazioni frazionate dall'alcool metilico fu dato separare due semicarbazoni di cui il meno solubile cristallizzato in lunghi aghi che si fusero con decomposizione a 201° e l'altro con punto di fusione a 183°.

Il primo all'analisi diede i seguenti risultati.

Sostanza gr. 0,1226 Azoto cc. 21,8 t. = 6 h = 764 mm.

Calcolato per $C_{10}H_{17}ON_3$ : N = 21,53 ; trovato = 21,77.

La percentuale dell'azoto ed il punto di fusione depongono in favore del semicarbazone del 4-isopropilidencicloexanone ottenuto sinteticamente da Perkin junior e Simonsen.

Siccome tale sintesi, a detta dei citati autori. presenta considerevoli difficoltà e dà rendimenti molto scarsi così anzichè prepararne un poco, per gli opportuni confronti, credetti più conveniente stabilirne l'identità per mezzo dei prodotti di ossidazione del chetone. All'uopo questo fu posto in libertà dal suo semicarbazone per mezzo dell'anidride ftalica ed ossidato, raffreddando con ghiaccio, colle quantità calcolate di permanganato potassico in soluzione debolmente alcalina.

Distillando il miscuglio in corrente di vapore fu assai facile dimostrare nelle prime porzioni la presenza di acetone trasformandolo in iodoformio.

Insistendo nella distillazione il vapor d'acqua trasportò un prodotto che solidificava lungo le pareti del refrigerante che si fuse verso 76° che in soluzione alcalina decolorava prontamente il permanganato potassico e la cui soluzione acquosa in presenza di alcali imbruniva all'aria, caratteri questi comuni al tetraidrochinone.

Trattato con soluzione calda di acetato di semicarbazide diede un semicarbazone che ricristallizzato dall'alcool etilico, in cui non era molto solubile. si fuse con decomposizione a 221°-222°.

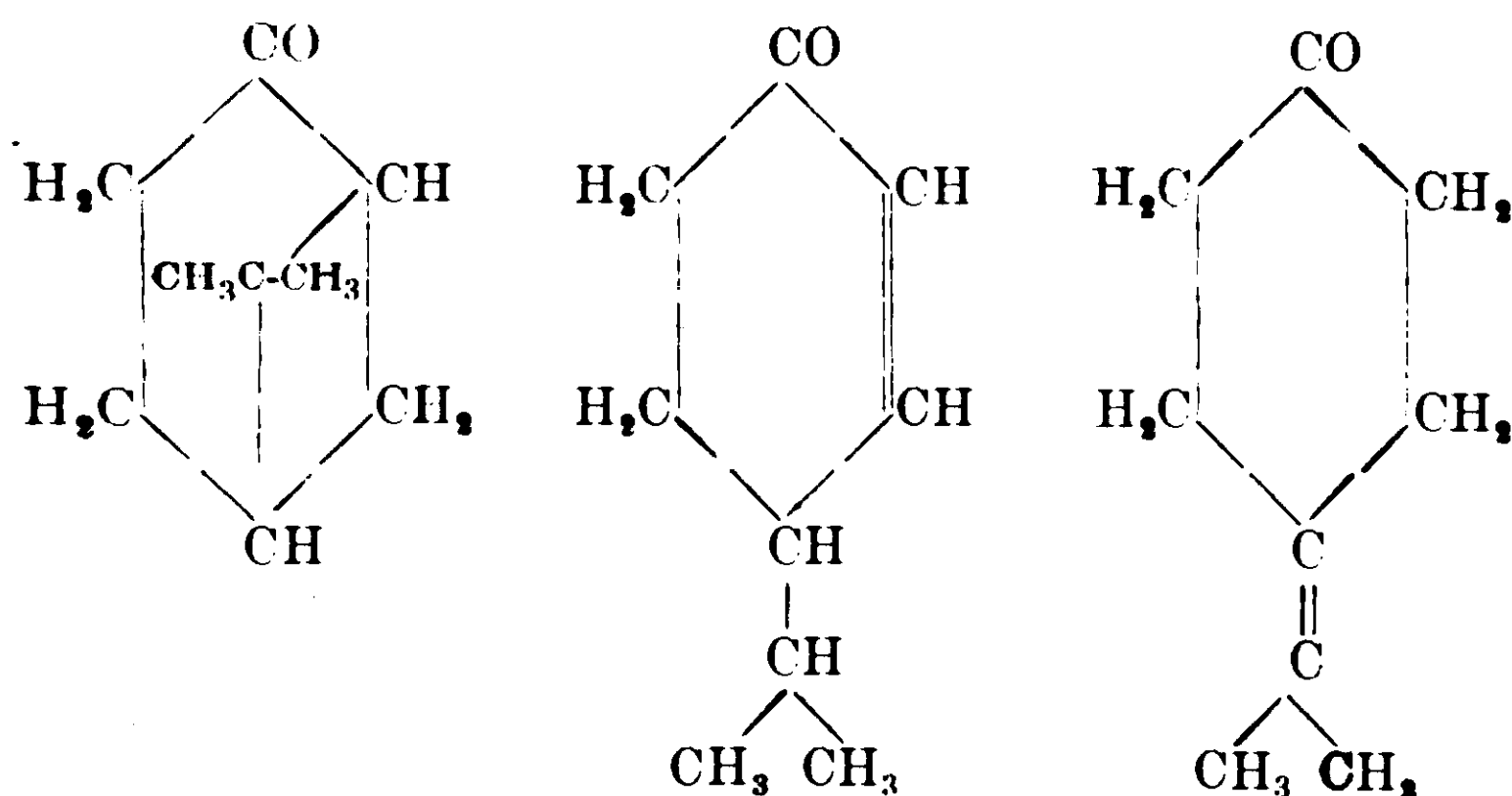
All'analisi si ebbero numeri corrispondenti con quelli richiesti dalla formola $C_7H_{11}O_2N_3$ cioè di un semicarbazone del tetraidrochinone.

Sostanza = gr. 0,108 N = cc. 22,3 t = 12 h = 760 mm.

Calcolato : N = 24,85 ; trovato : N = 24,50.

Rimase così dimostrato che per azione dell'acido solforico concentrato a freddo sul nopinone si forma un miscuglio di Δ 2-isopropilcicloexenone e di 4-isopropilidencicloexanone

Nopinone Δ-2-isopropilcicloexenone 4-isopropilideniciclo-exanone

CO | CO | CO
H$_2$C CH | H$_2$C CH | H$_2$C CH$_2$
CH$_3$C-CH$_3$ | |
H$_2$C CH$_2$ | H$_2$C CH | H$_2$C CH$_2$
CH | CH | C
| CH | C
| CH$_3$ CH$_3$ | CH$_3$ CH$_3$

I rendimenti sono strordinariamente scarsi. Da 35 grammi di nopinone purissimo si ricavarono soltanto due grammi di 4-isopropilidencicloexanone ed una minor quantità del Δ 2-isopropilcicloexenone.

È da porre in rilievo il seguente fatto: Come è noto, per ricerche mie e di altri, il modo di trasformarsi di alcuni chetoni biciclici per azione dell'acido solforico, fatta astrazione del rendimento, non muta ove si impieghi l'acido solforico diluito a caldo oppure il concentrato a freddo.

Così il tuione si converte soltanto in isotuione, il carone in carvenone, il sabinchetone in un miscuglio di due isopropilcicloexenoni.

Il nopinone invece, per ebollizione con acido solforico diluito fornisce il Δ 2-isopropilexenone, per azione dell'acido solforico concentrato a freddo, un miscuglio costituito dal Δ 2-isopropilexenone e dal 4-isopropilidencicloexanone.

Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università di Pavia.

# Sulla composizione e solubilità del carbonato acido di calcio.

Nota di ALFREDO CAVAZZI.

## Composizione del carbonato acido di calcio.

Nel titolo della presente pubblicazione ho usato l'espressione generica e indeterminata di carbonato acido di calcio per indicare il sale che si forma quando il carbonato neutro si discioglie in acqua più o meno ricca di acido carbonico, e che la grande maggioranza dei chimici suole specificare col nome di bicarbonato, assegnandogli la formola $Ca(HCO_3)_2$.

Che tale sia la composizione del carbonato acido di calcio è cosa assai probabile, ma non confortata e dimostrata, che io almeno sappia, da prove sperimentali più valide e convincenti dei semplici fatti di analogia con altri carbonati e in particolare coi carbonati alcalini.

I dubbi che rimangono intorno alla composizione del carbonato acido sono dichiarati nelle memorie originali di parecchi autori, nei Dizionari e nei Trattati di chimica, non escluso quello di Chimica Minerale del Moissan pubblicato nel 1904. A pag. 581 del volume 3° di quest'opera si legge « Le soluzioni di carbonato di calcio nell'acqua carica di acido carbonico contengono *verosimilmente del bicarbonato* in istato di dissociazione. La formola *presunta* di questo corpo è $Ca(HCO_3)_2$ ».

Il Bineau nella sua pregevolissima memoria « *Remarques sur les dissolutions de quelques carbonates et notamment du carbonate de chaux* » comparsa negli *Annales de Chi. et Phy.* del 1857, non nega, per considerazione di analogie chimiche, che il nuovo sale che si forma, agitando il carbonato neutro con acqua più o meno ricca di acido carbonico, sia il bicarbonato, ma soggiunge subito dopo « *tuttavia non bisogna perdere di vista che la proporzione di carbonato di calce che ammette l'acqua fortemente o mediocremente carica di acido carbonico non può bastare alla composizione di un bisale* ». Della stessa opinione. secondo il Bineau, era pure il Lassaigne.

Se io non ho mal interpretato il loro pensiero, i due valentissimi chimici non considerarono che agitando, non abbastanza lungamente. della polvere di carbonato neutro con acqua più o meno ricca di

acido carbonico, oppure facendo passare una corrente di $CO_2$ nell'acqua di calce diluita, la soluzione prodotta in un caso e nell'altro contiene ad un tempo carbonato acido di calcio e acido carbonico libero.

Partendo da questo semplice concetto venni nella persuasione che sarebbe stato possibile e facile il dimostrare sperimentalmente e in modo convincente la vera composizione del carbonato acido di calcio, cominciando coll'eliminare dalla soluzione tutto l'acido carbonico libero con aggiunta di acqua di calce, e determinare poscia nella soluzione filtrata, in cui rimane il solo sale acido, il rapporto in peso fra la calce e l'anidride carbonica. A questo fine ho immaginato e applicato i due primi metodi seguenti, colla piena speranza di non fare inutili tentativi, perchè, prima di arrivare a produrre un lieve intorbidamento stabile di $CaCO_3$ in una soluzione limpida non troppo concentrata di carbonato acido e ricca di acido carbonico libero, bisogna aggiungere ad essa, come dirò appresso, un volume forte di acqua di calce, laddove lo stesso effetto, in virtù della lieve solubilità del carbonato neutro, si avrebbe con piccola aggiunta di acqua di calce, allorchè questa base reagisse prima sul carbonato acido, anzichè coll'acido carbonico libero per generare nuovo sale acido.

*Primo metodo.* — Introdussi in bottiglia di vetro, munito di tappo smerigliato e della capacità di 3 litri circa, 600 cmc. di acqua di calce pura. preparata di recente e satura a temperatura ordinaria. poi 600 cmc. di acqua distillata, e nella soluzione così allungata feci passare una corrente molto rapida di $CO_2$, derivata da una bombola contenente il gas a forte pressione. Dopo un minuto, poco più o poco meno, la soluzione, che nel primo momento intorbida, ritorna limpida. Allora mediante un soffietto ho scacciato l'atmosfera di $CO_2$ rimasta nella bottiglia senza però far gorgogliare l'aria nella soluzione, ed a questa ho aggiunto altri 600 cmc. di acqua distillata, all'intento di non produrre una soluzione troppo ricca di carbonato acido e particolarmente soprassatura, la quale, come dirò più innanzi, molto facilmente e rapidamente si decompone con separazione di $CaCO_3$.

Così preparata la soluzione, ho versato entro la bottiglia stessa acqua di calce satura limpidissima a 50 cmc. circa per volta, operando e agitando ogni volta la bottiglia sollecitamente, sino a che

apparve un intorbidamento lieve, ma ben manifesto e permanente. Per produrre questo effetto nella predetta soluzione ho dovuto introdurre nella bottiglia 560 cmc. di acqua di calce. Il qual fatto dimostra appunto che l'idrato di calcio disciolto da prima si combina coll'acido carbonico libero, generando sale acido che si scioglie, poscia agisce sul sale stesso facendo deporre del carbonato neutro, per cui l'intorbidamento aumenta.

Tosto che apparve il lieve, ma ben visibile intorbidamento, di cui ho fatto parola, aggiunsi alla soluzione altri 200 cmc. di acqua di calce per essere ben certo di avere non solo saturato ed eliminato tutto quanto l'acido carbonico libero, ma anche decomposta una certa parte del sale acido. Dopo di che versai subito tutto il liquido torbido (cmc. 2560) entro due grandi filtri e raccolsi della soluzione filtrata poco più di 1500 cmc.

In causa della facilità con cui il carbonato acido, in assenza di acido carbonico libero, si decompone con separazione di $CaCO_3$, è necessario che la filtrazione avvenga in breve tempo e di operare a temperatura non superiore a 15°, quantunque un lievissimo intorbidamento della soluzione filtrata, purchè omogeneo, non abbia inconveniente sulle operazioni successive.

Dell'unica soluzione di carbonato acido, privata dell'acido carbonico libero e filtrata, ne misurai 500 cmc. in matraccino tarato, e la feci svaporare a bagno-maria entro capsula di platino. Così il sale perde l'anidride carbonica, che suolsi chiamare semicombinata, e resta carbonato neutro. Io potei giovarmi di una di quelle capsule abbastanza grandi (diam. cm. 8) sottili e di peso poco superiore a gr. 34, usate nell'analisi elettrolitica del solfato di rame commerciale. Siccome per svaporare 500 cmc. della predetta soluzione occorrono all'incirca 8 ore, e in questo lungo periodo di tempo il carbonato acido, soprattutto in presenza dell'aria, lascia deporre a temperatura ordinaria del carbonato neutro, che aderisce non leggermente al vetro, così, appena misurati i 500 cmc. nel matraccino tarato, versai la soluzione entro grande bicchiere da precipitato, altrimenti, non potendo far uso di acidi, sarebbe stato molto imbarazzante lo staccare il $CaCO_3$, che aderisce al fondo e alle pareti laterali di un matraccio.

Quasi simultaneamente, della medesima soluzione di carbonato acido ne introdussi 1000 cmc. entro matraccio conico della capacità

di 1500 cmc. con 15 cmc. di acido solforico allungato (5 cmc. di $H_2SO_4$ e 10 di $H_2O$) e alcuni pezzetti di pietra pomice, e determinai l'acido carbonico totale (combinato e semicombinato) valendomi dell'apparecchio e del metodo stesso che descrissi a proposito della determinazione dell'anidride carbonica totale nelle acque naturali comuni [1]. Nel matraccino conico, che nella pubblicazione dell'anno scorso chiamai collettore, introdussi 50 cmc. di soluzione ammoniacale contenente cmc. 25 di $H_2O$, 25 di soluzione concentrata di ammoniaca e gr. 3 di $CaCl_2$, soluzione debitamente preparata, come dissi nella pubblicazione medesima, e regolando il riscaldamento del grande matraccio (generatore) in guisa che nella soluzione ammoniacale del collettore non passassero più di 30 bolle di gas al minuto.

Non occorre far rilevare quali fra le operazioni sopradescritte possono e devono essere eseguite colla maggior possibile speditezza, sia per non lasciar deporre innanzi tempo del carbonato neutro, sia per evitare dispersioni di anidride carbonica.

Nell'ultima di queste ricerche, eseguita nelle condizioni di maggiore accuratezza, dai 500 cmc. della soluzione di carbonato acido, svaporata nella capsula di platino, ricavai, dopo essiccamento del residuo in stufa a 100°, gr. 0,441 di $CaCO_3$ e quindi da 1000 cmc. gr. 0,882: e dai 1000 cmc. della stessa soluzione, dalla quale separai la totalità dell'anidride carbonica mediante l'acido solforico, ottenni gr. 1,772 di $CaCO_3$, ossia il *doppio:* risultato a cui sono sempre giunto applicando questo metodo nel saggio di tutte le soluzioni di carbonato acido prive di acido carbonico libero a diversi gradi di concentrazione.

*Secondo metodo.* — Questo secondo metodo, con cui veramente iniziai le mie ricerche sulla composizione del carbonato acido, è pur esso semplice e razionale.

Preparai non meno di 2500 cmc. di soluzione piuttosto concentrata di carbonato acido, facendo passare rapidamente una corrente di $CO_2$ in 1400 cmc. di soluzione formata da 700 cmc. di acqua di calce satura a temperatura ordinaria e da altrettanto di acqua distillata: scacciai colla soffieria l'atmosfera di $CO_2$ sovrastante alla soluzione limpida del sale acido, poi aggiunsi altri 600 cmc. di acqua

(1) Determinazioni dell'anidride carbonica nelle acque naturali comuni. Annali di Chimica Applicata, anno II, voi. IV, n. 3 e 4.

per arrivare al volume di 2000 cmc. Nella soluzione così preparata versai in più riprese acqua di calce sino ad avere un primo intorbidamento lieve e stabile, poi ne aggiunsi subito altri 200 cmc. per essere ben certo, come dissi nel metodo 1°, di avere introdotto più calce di quella che sarebbe bastata a neutralizzare completamente l'acido carbonico libero.

Per produrre il primo e lieve intorbidamento possòno bastare 500 cmc. di acqua di calce quando si arresta la forte corrente di $CO_2$ appena la soluzione è ritornata limpida, ma ne occorrono anche più di 800 se la corrente viene mantenuta più lungamente senza bisogno e senza vantaggio.

Dopo aver aggiunto gli ultimi 200 cmc. di acqua di calce passai senza indugio tutto il liquido molto torbido su due grandi filtri, e della soluzione filtrata ne introdussi 1000 cmc. per ciascuno di due matracci conici che per brevità di discorso distinguerò colle lettere *A* e *B*. Fui costretto ad usare recipienti della capacità di 1500 cmc. perchè i cataloghi non offrono matracci conici di grandezza intermedia fra 1000 e 1500 cmc.

La soluzione del recipiente *A* fu senz'altro portata e mantenuta per 1 ora ad ebollizione, dopo la quale aggiunsi acqua bollente per renderla press'a poco al volume primitivo.

Alla soluzione invece del matraccio *B* aggiunsi subito 100 cmc. di soluzione ammoniacale formata con 50 cmc. di acqua, 50 di ammoniaca concentrata e gr. 3 di $CaCl_2$ e debitamente preparata; chiusi il recipiente, non ermeticamente, con tappo di gomma e lo tenni immerso per 45 minuti nell'acqua bollente di un bagno-maria.

Ugual volume di soluzione ammoniacale di $CaCl_2$ aggiunsi pure al recipiente *A*, ben s'intende, dopo averne fatto bollire la soluzione per un'ora, e quest'aggiunta è necessaria per due ragioni: la principale è che la presenza di una quantità forte di ammoniaca, com'è noto, diminuisce notevolmente la solubilità del carbonato di calcio; la seconda era consigliata dal considerare che durante la successiva filtrazione le condizioni fossero preparate in guisa da avere le stesse cause di piccoli errori inevitabili nella raccolta e nel lavamento dei due distinti precipitati di $CaCO_3$ che si formano nei recipienti *A* e *B*. Fatta l'aggiunta della soluzione ammoniacale, tenni parimente il recipiente *A* immerso per 45 minuti nell'acqua bollente del bagno maria.

Poscia chiusi ermeticamente i due recipienti e li lasciai in riposo finchè il liquido sovrastante al deposito di $CaCO_3$ divenne perfettamente chiaro. Allora tolsi con un sifone dai due matracci la massima parte del liquido limpido e praticai la filtrazione simultaneamente, raccogliendo separatamente i precipitati in due piccoli filtri (diam. 9 cm.) seccati a 100° ed esattamente pesati. Su ciascun filtro feci da prima 4 lavacri con acqua distillata a temperatura ordinaria, poi altri 16 a freddo con acqua contenente il 10 % in volume di ammoniaca concentrata: seccai i due filtri in stufa e pesai di nuovo.

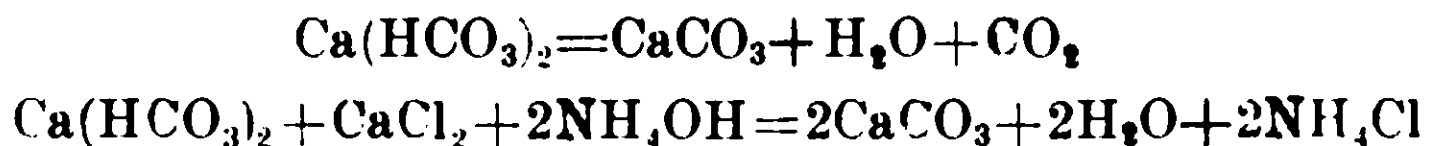
Dalla soluzione del recipiente *A*, da cui fu scacciata per semplice ebollizione l'anidride carbonica semicombinata, ottenni gr. 0,8684 di $CaCO_3$, e da quella del matraccio *B*, in cui fu precipitata nella stessa forma la totalità dell'anidride carbonica (cioè combinata e semicombinata) ricavai gr. 1,729 di $CaCO_3$ ossia il *doppio,* come col metodo precedente. Parecchie prove fatte su soluzioni similmente preparate e di diversa concentrazione condussero sempre allo stesso risultato.

Or bene, l'unica conclusione, a cui portano con certezza i risultati conseguiti coi due metodi d'analisi applicati alle soluzioni di carbonato acido, è la seguente:

*Il sale che resta in soluzione di carbonato acido di calcio, dopo aver eliminato interamente coll'acqua di calce l'acido carbonico libero, contiene calce e anidride carbonica nelle proporzioni di 1 molecola di* CaO *e 2 molecole di* $CO_2$, ossia *nel rapporto in peso che occorre per formare il bicarbonato* $Ca(HCO_3)_2$; come era stato supposto in considerazione di semplici fatti di analogia, i quali naturalmente non hanno mai il valore e la sicurezza di una dimostrazione sperimentale diretta.

Se tale è la composizione del carbonato acido, le seguenti equazioni dimostrano che dalla soluzione contenente il solo sale acido e scomposta per semplice ebollizione si doveva ottenere appunto la *metà* del $CaCO_3$ che forniva, a caldo, un egual volume della medesima soluzione cimentata con soluzione ammoniacale di cloruro di calcio:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 + CaCl_2 + 2NH_4OH = 2CaCO_3 + 2H_2O + 2NH_4Cl$$

*Terzo metodo.* — Questo metodo può considerarsi quale esperimento di conferma, non necessaria ma molto valida, della precedente conclusione.

In bottiglia di vetro, della capacità di due litri circa, introdussi 600 cmc. di acqua distillata, nella quale feci passare per alcuni minuti una corrente di $CO_2$; poscia chiusi il recipiente con tappo di gomma e lo agitai fortemente alla temperatura ambiente (15°) per 10 minuti circa, dopo i quali rinnovai nella bottiglia l'atmosfera $CO_2$ e ripetei alcune volte la stessa operazione a fine di ottenere una soluzione satura di $CO_2$ in atmosfera di questo gas.

Ciò fatto versai con sollecitudine la soluzione così preparata entro bicchiere da precipitato per liberarla dall'atmosfera incombente di $CO_2$ e dal bicchiere in bottiglia che conteneva già 1600 cmc. di acqua distillata: volume totale della soluzione 2200 cmc. circa.

Faccio rilevare la necessità riconosciuta di impiegare una soluzione di acido carbonico così diluita, affinchè, agitandola con carbonato di calcio, si producesse una quantità di carbonato acido inferiore a quella che presumibilmente può star disciolta nell' acqua a temperatura ordinaria e fuori del contatto dell'aria.

Dalla predetta soluzione allungata di $CO_2$, resa ben omogenea per blanda agitazione con bacchetta di vetro, ne introdussi con lungo sifone 1000 cmc. in matraccio tarato e aggiunsi senza indugio gr. 2 di $CaCO_3$ precipitato e seccato a temperatura ordinaria.

Ebbi l' avvertenza di scegliere un matraccio con collo stretto e avente il tratto che indicava il volume di 1000 cmc. a piccola distanza dalla bocca del recipiente, talchè quel po' d'aria che rimaneva nel recipiente non poteva avere azione sensibile sulla decomposizione del carbonato acido che a poco a poco andava formandosi nel periodo dell'agitazione.

Subito dopo l'aggiunta del $CaCO_3$, chiusi ermeticamente e stabilmente il matraccio con buon tappo di gomma e lo agitai spessissimo per 5 giorni nelle ore di lavoro in laboratorio, dopo i quali passai tutto il liquido torbido su grande filtro e della soluzione limpida filtrata ne raccolsi 500 cmc, in matraccino tarato e la feci senz' altro evaporare nella capsula di platino.

La fuga di $CO_2$ che ebbi manifestamente in un esperimento, aprendo il matraccio dopo 2 ore soltanto di scuotimento, mi fece palese la necessità di una prolungata agitazione, considerando ancora che il

carbonato di calcio, indipendentemente dalla presenza dell'acido carbonico, si scioglie nell'acqua poco bensì e con grande lentezza, ma quella parte che passa a poco a poco in soluzione reagisce senza dubbio e subito anche colle soluzioni molto diluite di acido carbonico.

Ho detto sopra della necessità di eseguire questi esperimenti con soluzioni diluite di $CO_2$, ed ora aggiungo che in tutti quelli in cui feci uso di soluzioni più o meno concentrate arrivai a risultati finali tanto meno esatti, quanto maggiore era la concentrazione: effetto che si spiega facilmente in causa della tendenza che ha il carbonato acido a decomporsi con separazione di $CaCO_3$, quando particolarmente il sale acido abbonda nella soluzione e sia invece mancante o scarsissima la quantità dell'acido carbonico libero: nel qual caso nella soluzione filtrata e limpida del carbonato acido si trova necessariamente meno di $CaCO_3$ e più di acido carbonico libero.

Debbo dire che in questi esperimenti non ho tenuto conto delle variazioni, del resto piccole e senza influenza, della temperatura ambiente (12° a 15°), nè delle variazioni frequenti avvenute nella pressione atmosferica, alle quali, anche volendo, non avrei potuto rimediare per mancanza dei necessari apparecchi.

Dopo queste osservazioni e disgressioni, a mio avviso non superflue, dirò che quasi simultaneamente al riempimento del primo matraccio contenente il $CaCO_3$ introdussi collo stesso sifone altri 1000 cmc. della medesima soluzione diluita di $CO_2$ entro matraccio conico da 1500 cmc., aggiungendo inoltre 300 cmc. di acqua fredda, che era stata bollita di recente, al solo fine di diminuire lo spazio libero sopra il livello della soluzione, e per semplice ebollizione, usando l'apparecchio e il processo indicati nel metodo 1°, fu scacciata l'anidride carbonica totale e fatta assorbire nel collettore da una soluzione ammoniacale formata con 25 cmc. di acqua, 25 di ammoniaca concentrata e gr. 2 di $CaCl_2$. al solito debitamente preparata.

I risultati conseguiti nelle due distinte operazioni sono i seguenti: Dopo i 5 giorni di scuotimento, in presenza di $CaCO_3$, dai 500 cmc. della soluzione filtrata, poi evaporata in capsula di platino, ricavai gr. 0,267 di $CaCO_3$ e quindi da 1000 cmc. gr. 0,534; mentre dai 1000 cmc. della soluzione di $CO_2$ fatta bollire nel matraccio conico, e ricevendo il gas in soluzione ammoniacale di $CaCl_2$, ne ottenni gr. 1,0804 ossia il *doppio* con una differenza in più di 1.1 %, circa.

Questo risultato porta quindi a concludere che *la quantità di* $CaCO_3$ *che si scioglie, dibattendo a lungo questo sale con soluzione convenientemente diluita di* $CO_2$, *è quella che occorre per formare il bicarbonato* $Ca(HCO_3)_2$.

**Solubilità del bicarbonato di calcio.**

Tolta sperimentalmente ogni incertezza sulla vera composizione del carbonato acido di calcio, ho creduto più necessario che opportuno di eseguire alcune ricerche sulla solubilità del bicarbonato di calcio. le cui trasformazioni si manifestano in fenomeni naturali importantissimi, quali sono la formazione delle stalattiti, della stalagmiti, dei travertini e in generale delle incrostazioni e concrezioni calcaree, e per gl'inconvenienti che ne conseguono nell'uso delle acque più o meno ricche di bicarbonato nei generatori a vapore, nei tubi per conduttura di acque potabili, nella irrigazione e in parecchie operazioni industriali.

A proposito della solubilità del bicarbonato non potrei dire che le notizie riferite nelle memorie originali di alcuni sperimentatori, e in particolare poi dai Dizionari e Trattati di chimica, abbiano il pregio della concordanza della precisione e della esattezza, e poche citazioni basteranno a giustificare questo mio giudizio.

Il Caro ha affermato in un suo lavoro che 1 litro di acqua scioglie al massimo gr. 3 (!) di carbonato di calcio, e che questo massimo è raggiunto a 5° alla pressione atmosferica. L'errore non lieve in cui è caduto il Caro fu rilevato prima di me dall'Engél in una sua nota comparsa nei *Comptes Rendus* del 1885, dalla quale ho attinto la presente notizia.

Nel Dizionario di Chimica del Wurtz si legge che una soluzione satura di acido carbonico può sciogliere gr. 0,7 di carbonato per litro a 0°, e gr. 0.88 a 10°, ma non è detto a quale pressione, nè la durata dell'azione. Molto probabilmente questi dati si riferiscono ad esperimenti fatti nelle stesse condizioni di pressione, e siccome l'anidride carbonica è alquanto più solubile a 0° che a 10°, così era da mettere in duboio che 1 litro di acqua satura di acido carbonico a 0° sciolga meno di $CaCO_3$ che a 10° o a 15°. Secondo le mie esperienze, i dati stessi sono sbagliati nel senso e non poco inferiori al vero per grandezza.

Nel trattato di Chimica Minerale del Moissan, pubblicato nel 1904, e in altri ancor più recenti, si dice che la solubilità del carbonato di calcio nell'acqua carica di acido carbonico a 15° è di gr. 0,385 per litro: ma a quale pressione? Se l'acqua è satura di acido carbonico ed è mantenuta tale in presenza dello stesso gas alla pressione atmosferica, la quantità di $CaCO_3$ che si scioglie in 1 litro a 15° supera un poco il triplo di gr. 0,385. D'altra parte ho trovato che 1 litro di liquido, che era stato ottenuto aggiungendo a 1600 cmc. di acqua distillata 600 cmc. soltanto di soluzione satura di $CO_2$, dopo 5 giorni di agitazione ha sciolto gr. 0,534 di $CaCO_3$.

*Solubilità del bicarbonato a 0°* — Entro bottiglia della capacità di 2 litri introdussi cmc. 1000 di acqua distillata, e immersi il recipiente nell'acqua di un secchio portata a 0° da grossi e numerosi pezzi di ghiaccio. Quando il liquido fu giunto a 0°, aggiunsi gr. 3 circa di carbonato di calcio precipitato e seccato a temperatura ordinaria, e feci passare in esso una corrente di $CO_2$ mediante l'apparecchio Kipp, perchè l'anidride fornita dalla bombola a gas compresso, di cui avrei potuto disporre, conteneva il 7 % in volume di aria. Poscia chiusi la bottiglia con tappo di gomma e l'agitai fortemente e spesso, rinnovando entro il recipiente l'atmosfera del $CO_2$ di frequente nelle prime ore e a lunghi intervalli in seguito. Agitai pure molto spesso i pezzi di ghiaccio per impedire che lo strato inferiore dell'acqua contenuta nel secchio potesse giungere a 2° e anche a 3° sopra lo zero. Queste condizioni di temperatura furono mantenute due giorni. Al qual fine, per la notte trascorsa fra un giorno e l'altro, misi nel secchio molti e grossi pezzi di ghiaccio che con un robusto panno costrinsi a stare in basso, e collocai inoltre il secchio fuori del laboratorio dove l'aria aveva una temperatura di poco superiore a 0°.

Dopo 48 ore versai tutto il liquido torbido sopra un unico filtro e della soluzione filtrata limpidissima ne ricevetti 500 cmc. in matraccino tarato: da questo la passai entro bicchiere da precipitato e la feci svaporare in capsula di platino a bagno-maria.

Da questi 500 cmc. di soluzione di bicarbonato ottenni, dopo essiccamento del residuo in stufa a 100°, gr. 0,78 di $CaCO_3$ e quindi gr. 1,56 per 1000 cmc. Aggiungendo a gr. 1,56 di carbonato neutro la quantità equivalente di acido carbonico $H_2CO_3$ si ha gr. 2,5272 di bicarbonato.

Ricorderò in proposito che 100 ($CaCO_3$) parti in peso di carbonato neutro equivalgono a 62 ($H_2CO_3$) di acido carbonico, e che una molecola di bicarbonato 162 ($Ca(HCO_3)_2$) ne contiene una di $CaCO_3$ e una di $H_2CO_3$. $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2CO_3$.

Conclusione: *La quantità massima di* $CaCO_3$ *che, dopo prolungata agitazione, si scioglie in 1 litro di acqua a 0°, satura di acido carbonico e mantenuta tale in presenza di* $CO_2$ *alla pressione atmosferica. è di gr. 1,56 e conseguentemente quella del bicarbonato di gr. 2,5272.*

Io fui ben assicurato di aver raggiunto il massimo di solubilità, perchè in due precedenti prove, nelle quali operai nelle stesse condizioni e cogli stessi artifizi, ma limitando la durata degli esperimenti a 9 ore di una sola giornata, ebbi quasi esattamente il medesimo risultato.

Torno a ripetere che non ho potuto tener conto delle piccole variazioni avvenute nella pressione atmosferica, le quali d'altra parte avrebbero portato differenze ben piccole nel risultato finale dell'esperimento.

*Solubilità del bicarbonato a 15°* — Ho aspettato di eseguire le ultime ricerche in un periodo del mese di marzo, in cui la temperatura nella camera di lavoro era di 16° circa di giorno e 15° di notte.

La solubilità del carbonato di calce a 15° fu determinata con due metodi diversi.

Nel primo ho seguito il procedimento testè descritto per la solubilità a 0°, soltanto la bottiglia stava immersa nell'acqua di una grande bacinella, in cui il liquido fu mantenuto facilmente e costantemente a 15°. L'esperimento ha durato 4 giorni. Dopo il primo giorno, l'atmosfera di $CO_2$ entro la bottiglia veniva rinnovata una sol volta ogni mattina.

Dai 500 cmc. della soluzione finale filtrata, dopo evaporazione in capsula a bagno-maria ed essiccamento del residuo a 100°, ottenni gr. 0,5876 di $CaCO_3$ e quindi gr. 1.1752 da 1 litro: aggiungendo a quest'ultimo dato la quantità equivalente di $H_2CO_3$, ossia gr. 0,7286, si trova che 1 litro di soluzione contiene gr. 1.9038 di $Ca(HCO_3)_2$.

In due precedenti prove, nelle quali aveva limitata la durata dell'esperimento a 10 ore di una stessa giornata, ricavai da 1 litro di soluzione filtrata gr. 1.0964 di $CaCO_3$ invece di gr. 1,1752: è

quindi manifesto che 10 ore di assidui scuotimenti non bastano. D'altra parte, considerando che la differenza fra i due risultati è relativamente lieve, ebbi la certezza di aver raggiunto in 4 giorni il massimo di solubilità.

Il secondo metodo è non meno semplice. Nella solita bottiglia da 2 litri introdussi 700 cmc. di acqua di calce preparata di fresco e satura a temperatura ordinaria (15° circa). Facendo passare in questa una corrente fortissima di $CO_2$ derivata da una bombola a gas compresso, dopo 1 minuto circa. come dirò appresso, ebbi una soluzione quasi limpida e fortemente soprassatura di carbonato acido, Allora chiusi la bottiglia con tappo di gomma, senza aggiungere polvere da $CaCO_3$, perchè questo comincia a formarsi quasi subito e in abbondanza per decomposizione dell'eccesso di sale acido: di guisa che la solubilità di $CaCO_3$ era data non dal sale neutro che si scioglie nell'acqua, come nel metodo precedente, ma dal sale che resta in soluzione a 15° al cessare dello stato di soprassaturazione. E per evitare appunto con sicurezza l'errore che deriverebbe dalla rimanenza di un lieve grado di soprassaturazione, come accade pure delle soluzioni soprassature di solfato di calcio specialmente quando la temperatura è piuttosto bassa, ho tenuto la bottiglia nell'acqua a 15° e agitata di frequente per 5 giorni, rinnovando ogni mattina l'atmosfera interna di $CO_2$ con gas sviluppato coll'apparecchio del Kipp. Certamente sarebbe bastata una durata molto minore dell'esperimento, perchè le soluzioni soprassature di bicarbonato di calcio, in causa della lievissima solubilità del carbonato neutro, sono assai meno stabili di quelle di solfato.

Operando come nelle precedenti esperienze, dai 500 cmc. di soluzione filtrata ottenni gr. 0,585 di $CaCO_3$ e quindi da 1 litro gr. 1,17: aggiungendo a gr. 1,17 la quantità equivalente di $H_2CO_3$ si ha gr. 1,8954 di bicarbonato $Ca(HCO_3)_2$.

La differenza fra i risultati conseguiti coi due metodi è abbastanza lieve per poterla attribuire più che altro alle piccole variazioni avvenute nella pressione atmosferica, che è quanto dire alle piccole quantità di anidride carbonica che in più o in meno si sciolgono nell'acqua a 15°.

La conclusione cui conduce il risultato del primo esperimento è la seguente:

*La quantità di* $CaCO_3$ *che dopo lunga agitazione si scioglie in un*

*litro di acqua a 15° satura di acido carbonico e mantenuta tale in presenza di* $CO_2$ *alla pressione atmosferica, è di gr. 1,1752 e conseguentemente quella del bicarbonato di gr. 1,9038.*

*Soluzioni soprassature di bicarbonato* — Più sopra ho avuto occasione di accennare al modo e alla facilità di ottenere soluzioni soprassature di bicarbonato, tanto che non si comprende come questo fatto sia sfuggito ai chimici, i quali non ne fanno menzione, che io sappia, nelle loro memorie originali e così pure nei Dizionari e nei Trattati di chimica anche più recenti.

« Da lungo tempo, dice il Bineau nella sua memoria già citata, il Rose ha segnalata l'impossibilità di ridisciogliere, mediante una corrente di acido carbonico, la totalità del precipitato formato da questo gas nell'acqua di calce non diluita ».

L'affermazione del Rose esprime un fatto che avviene sempre allorchè la corrente di $CO_2$ non è abbastanza energica, ma, a conferma di una mia previsione relativa alla solubilità del carbonato di calce, certamente idrato, nel momento che nasce nell'acqua di calce per opera dell'anidride carbonica, ho provato che una corrente fortissima e, direi forse meglio, violentissima in acqua di calce satura a 15°, corrente che è facile produrre mediante bombola a gas compresso, dopo 1 minuto circa, il forte intorbidamento, che è prodotto dalla corrente come primo effetto, scompare e si ha una soluzione *quasi* del tutto limpida; instabilissima però, tanto che dopo il primo minuto comincia a farsi torbida e l'intorbidamento va a poco a poco aumentando, pur mantenendo la fortissima corrente di $CO_2$. La quale instabilità, come dissi, deriva manifestamente dalla lievissima solubilità del carbonato neutro, che è uno dei prodotti di decomposizione del sale acido.

Tosto che la soluzione di calce fu diventata quasi limpida ne feci svaporare 500 cmc. in capsula di platino, non tenendo conto del lievissimo intorbidamento, ed ottenni gr. 1,145 di $CaCO_3$ e quindi da 1 litro gr. 2,29, a cui aggiungendo la quantità equivalente di $H_2CO_3$ si ha gr. 3,71 per litro di bicarbonato, laddove nelle soluzioni normalmente sature di acido carbonico a 15° e in presenza di $CO_2$ alla pressione atmosferica, la quantità massima di bicarbonato che passa in soluzione è poco più della metà, e precisamente gr. 1,9038.

Secondo Dalton, la quantità di CaO che occorre per saturare 1 litro di acqua a 15° è gr. 1,2853 ed equivale a gr. 3,718 di bicarbo-

nato invece di gr. 3,71. E' noto che una molecola di ossido di calcio ($CaO = 56$) corrisponde ad una di bicarbonato ($Ca(HCO_3)_2 = 162$).

Considerando poi che nonostante la corrente violentissima di $CO_2$, l'acqua di calce satura a 15° non acquista assoluta limpidezza, sono portato a credere che l'acqua stessa contenga la quantità di base che, nelle predette condizioni, genera il massimo di bicarbonato che per brevissimo tempo può rimanere in soluzione.

Se l'acqua di calce satura a 15°, resa quasi limpida per corrente fortissima di $CO_2$, si lascia per 24 ore circa a 15° entro bottiglia chiusa in atmosfera dello stesso gas, in 1 litro di soluzione filtrata si trova soltanto gr. 2,10 di bicarbonato e dopo 4 giorni, come si disse, gr. 1,896, invece di gr. 3,71. Il fatto della soprassaturazione è quindi palese e certissimo.

Infine per comodo dei chimici che avessero interesse di prendere cognizione dei risultati delle mie ricerche, credo opportuno di riassumerne le conclusioni:

1ª Sperimentalmente è dimostrato che il sale acido che si forma per azione dell'anidride carbonica sull'acqua di calce, o di un'acqua più o meno ricca di acido carbonico sul carbonato neutro, è realmente il bicarbonato $Ca(HCO_3)_2$.

2ª La quantità massima di $CaCO_3$ che dopo prolungata agitazione (non meno di 10 ore) si scioglie in 1 litro di acqua a 0°, satura di acido carbonico e mantenuta tale in presenza di $CO_2$ alla pressione atmosferica, è di gr. 1,56 e conseguentemente quella del bicarbonato gr. 2,5272.

3ª In condizioni analoghe e dopo alcuni giorni di agitazione, 1 litro di acqua a 15° scioglie gr. 1,1752 di $CaCO_3$ e conseguentemente contiene gr. 1,9038 di bicarbonato.

4ª Facendo passare una corrente violentissima di $CO_2$ in acqua di calce satura a 15°, questa da prima intorbida fortemente, ma dopo 1 minuto circa si ha una soluzione quasi limpida e fortemente soprassatura di carbonato acido, la quale nel brevissimo tempo del suo nascimento e di sua stabilità, contiene in 1 litro gr. 2,29 di $CaCO_3$ e conseguentemen gr. 3,71 di bicarbonato.

---

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# Catalisi dell'acido azotidrico

## Nota I. di E. OLIVERI-MANDALÀ

(Giunta il 31 maggio 1916).

Le soluzioni diluite di acido azotidrico si decompongono lentamente in contatto col nero di platino formando ammoniaca. All'infuori di questa semplice osservazione, fatta da O. Löw [1], nessuna conoscenza noi abbiamo fin'ora sulla natura dei gas che si sviluppano in questa decomposizione, nè si è indagato sull'eventuale formazione di altre sostanze. Data la grande importanza che in questi ultimi tempi hanno acquistato gli studi delle reazioni catalitiche, ho voluto intraprendere delle esperienze sistematiche sull'azione esercitata dal platino allo stato di grande suddivisione (soluzione colloidale, nero di platino, spugna di platino) sulle soluzioni acquose di acido azotidrico.

### I. — *Analisi dei prodotti della catalisi.*

L'acido azotidrico che mi è servito in queste esperienze è stato preparato decomponendo con acido solforico diluito una soluzione acquosa di azoturo sodico commerciale. Per distillazione si ottiene l'acido, il quale viene titolato alcalimetricamente con l'impiego della fenolftaleina come indicatore. Il nero di platino, di cui mi sono servito nella catalisi, fu ottenuto dal cloruro corrispondente seguendo nella preparazione il metodo indicato da Löw. Per lo studio della catalisi ho adoperato soluzioni acquose di acido azotidrico al tre per cento circa e pochi centigrammi di nero di platino. Prima di studiare quantitativamente la reazione, ho analizzato il gas che si sviluppa dalla decomposizione dell'acido azotidrico. A tale scopo il palloncino ove avveniva la catalisi si metteva in comunicazione con una buretta graduata di Hempel ripiena di mercurio, avendo cura di procedere all'attacco degli apparecchi solo quando si era sicuri che tutta l'aria dell'apparecchio era stata scacciata dal gas proveniente dalla catalisi.

Dopo avere raccolto nella buretta un dato volume di gas, questo si mescolava nella buretta stessa con un volume misurato o di

[1] Berichte *24*, 2947; 1891.

idrogeno o di ossigeno e si faceva poi passare la miscela gassosa in una pipetta ad esplosione di Hempel ripiena anch' essa di mercurio. In nessun caso, variando il volume del gas sviluppatosi nella catalisi e mescolandolo con quantità variabili o di ossigeno o d'idrogeno, si potè osservare, dopo scoccata la scintilla, variazione di volume. Quest'esperienza ci prova che il gas, sviluppatosi nella catalisi dell'acido azotidrico, consta esclusivamente di azoto.

Per determinare poi i rapporti ponderali secondo i quali azoto ed ammoniaca si formano dall'acido azotidrico, si è proceduto nel seguente modo: L'apparecchio adoperato in questa ricerca (V. figura) era costituito da una bevutina *C*, munita di un turacciolo a tre fori, *A* in comunicazione con un apparecchio a svolgimento di anidride carbonica, *B* con un azotometro Schifi ripieno di una soluzione concentrata d'idrato potassico. Dapprima s'introducevano nel palloncino *C* due decigrammi circa di nero di platino e si scacciava poi con una corrente di anidride carbonica l'aria dall'apparecchio. Indi si chiudeva il rubinetto *A*, si abbassava la branca mobile *D* dell'azotometro e si apriva il rubinetto dell'imbuto *E* per far colare nel palloncino la soluzione acquosa di acido azotidrico misurata e a titolo noto. L'azoto che si sviluppava nella catalisi veniva raccolto nell'azotometro e l'esperienza era interrotta dopo circa 24 ore, quando cioè il volume del gas non aumentava nella buretta. L'azoto rimasto nel palloncino era scacciato poi nell'azotometro con una corrente di anidride carbonica. I dati sperimentali sono i seguenti: 20 cc. di una soluzione decinormale di acido azotidrico, contenente quindi gr. 0,086 di acido, svilupparono in contatto con due decigrammi di nero di platino cc. 58 di *N* misurato alla temperatura di 15° ed alla pressione di 758 mm. corrispondente a gr. 0,0674 di N. Per assicurarsi della completa decomposizione dell'acido azotidrico, il liquido, rimasto nel palloncino dopo la catalisi, fu filtrato, neutralizzato e saggiato col percloruro di ferro, il quale non diede la colorazione rossa caratteristica della diazoimmide. Il rapporto, fra l'acido azo-

tidrico impiegato e l'azoto sviluppato, espresso in grammimolecole è dato:

acido azotidrico : azoto :: 2 : 2.4

In quest'altra esperienza si è determinato il rapporto fra l'azoto sviluppato e l'ammoniaca formatasi. 20 cc. di una soluzione decinormale di acido azotidrico, sottoposti alla catalisi col nero di platino, svilupparono cc. 57,5 di $N$ misurato a $14^0$ ed a 756 mm., corrispondenti a gr. 0,0669 di azoto. Il liquido rimasto dopo la catalisi, e filtrato per separare il nero di platino, richiese per la neutralizzazione cc. 5,7 di HCl 1/10 n, che corrispondono a gr. 0,0096 di ammoniaca. Il rapporto fra l'azoto e l'ammoniaca espresso in grammimolecole è dato dai seguenti numeri:

azoto : ammoniaca :: 2.4 : 0,56

Da queste due esperienze risulta pertanto che i rapporti molecolari fra l'acido azotidrico ed i prodotti della catalisi sono:

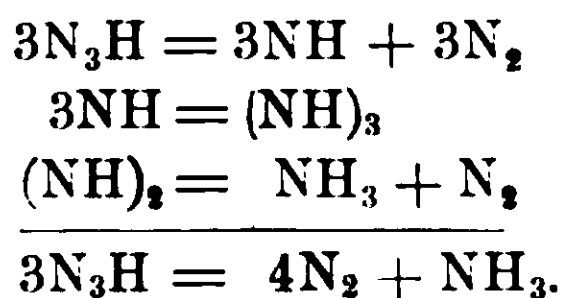
| | | |
|---|---|---|
| acido azotidrico | grammimol. | 2 |
| azoto | » | 2.4 |
| ammoniaca | » | 0.56 |

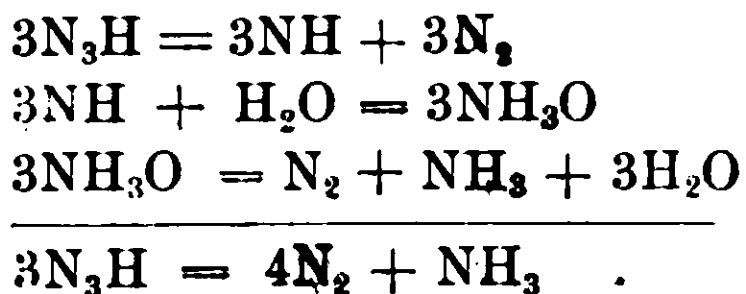
Essi corrispondono con molta approssimazione all' equaglianza seguente:

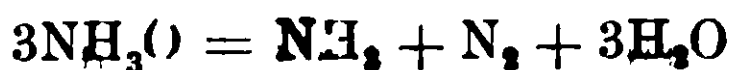
$$3N_3H = 4N_2 + NH_3$$

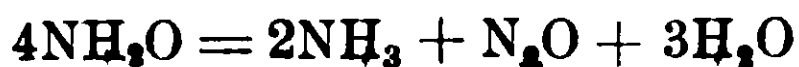
la quale, come ogni equazione chimica, ci rappresenta il risultato finale della reazione, ma nulla c'indica sul meccanismo interno della reazione. Ora lo studio della dinamica chimica ci ha condotto ad ammettere che le reazioni, anche le più complesse, risultano composte di un certo numero di reazioni semplici. Se la stessa interpretazione vogliamo estendere alla catalisi dell'acido azotidrico, possiamo ammettere che questa avvenga in diversi tempi.

E' probabile che in una prima fase l'acido azotidrico per azione del nero di platino si decomponga in azoto e nel gruppo instabile la « mono immide » la quale in seguito o direttamente o attraverso il polimero la triimmide, neppur'essa capace d'esistenza, fornisce azoto ed ammoniaca. Una tale ipotesi per chiarire il meccanismo della catalisi, viene meglio illustrata dagli schemi qui sotto indicati:

$$3N_3H = 3NH + 3N_2$$
$$3NH = (NH)_3$$
$$(NH)_2 = NH_3 + N_2$$
$$\overline{3N_3H = 4N_2 + NH_3.}$$

L'altra ipotesi possibile, secondo la quale il gruppo immidico idratandosi, darebbe origine all'idrossilammina, come prodotto intermedio:

$$\begin{aligned}3N_3H &= 3NH + 3N_2\\ 3NH + H_2O &= 3NH_3O\\ 3NH_3O &= N_2 + NH_3 + 3H_2O\\ \hline 3N_3H &= 4N_2 + NH_3\end{aligned}$$

è senz'altro da scartare, in quantochè dai lavori di Tanatar ([1]) risulta che mentre l'idrossilammina in assenza di catalizzatori si decompone in azoto, ammoniaca ed acqua, secondo l'eguaglianza:

$$3NH_3O = NH_3 + N_2 + 3H_2O$$

in presenza del nero di platino fornisce invece azoto ed ossidulo di azoto

$$4NH_3O = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O$$

Poichè quest'ultimo gas non si riscontra fra i prodotti gassosi della catalisi dell'acido azotidrico. è da escludersi che nella reazione si formi, come prodotto intermedio, l'idrossilammina.

## II. = *Velocità di reazione.*

E' noto come la maggior parte delle reazioni catalitiche sono di primo ordine e l'espressione analitica che lega al tempo la quantità di sostanza trasformata è data dalla formula logaritmica:

$$x = A(1 - e^{-Kt})$$

ove x rappresenta la quantità di sostanza trasformata nel tempo $t$, $A$ quella originaria, $K$ una costante ed $e$ la base dei logaritmi neperiani. La formula sopra scritta è stata verificata per l'azione catalitica degli ioni-idrogeno nell'inversione dello zucchero di canna, nella saponificazione degli eteri, e nella decomposizione dell'acqua ossigenata con soluzioni colloidali metalliche. Le esperienze fatte con l'acido azotidrico mostrano che nella decomposizione catalitica di questa sostanza il valore dell'espressione:

$$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

si mantiene costante. La reazione è quindi, anche in questo caso, monomolecolare.

Come è stato detto nel 1° capitolo, l'acido azotidrico si decompone in contatto col nero di platino in azoto ed ammoniaca. Per seguire l'andamento della reazione nei successivi tempi due metodi

([1]) Zeits. phys. chem. *40*, 475; **1902**, e *41*, 37; **1902**.

analitici ci vengono suggeriti: il volumetrico ed il gas-metrico. Si è scelto quest'ultimo, perchè molto più comodo e più rapido del primo. Il gas si raccoglieva in una buretta graduata ripiena di acqua, comunicante con un'altra branca mobile, in modo da potere eseguire la lettura del volume gassoso sempre alla stessa pressione. Il dispositivo da me usato era analogo a quello ideato da Walton ([1]) nelle sue misure sulla decomposizione catalitica dell'acqua ossigenata. Le esperienze qui sotto riferite sono state fatte alla temperatura di 25° adoperando in ciascuna ricerca 10 cc. di una soluzione di acido azotidrico contenente gr. 2,511 di acido per litro. Con $C$ indico la concentrazione dell'acido azotidrlco espressa in grammimolecole per litro, con $t$ il tempo in minuti, $x$ i centimetri cubici di azoto raccolti dopo il tempo $t$ e ridotti alla temperatura di 0° ed alla pressione normale, $A$ la quantità iniziale di acido espressa in cc. di azoto, calcolata in base all'eguaglianza: $3N_3H = 4N_2 + NH_3$.

Esperienza 1ª

$C_{N_3H}$ 0,0589
A cc. 19
Pt gr: 0,25.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 3 | 2.6 | 16,4 | 0,021 |
| 5 | 3,6 | 15,4 | 0,018 |
| 7 | 4,5 | 14,5 | 0,017 |
| 10 | 5,6 | 13,4 | 0,015 |
| 13 | 6,4 | 12,6 | 0,013 |
| 15 | 6,8 | 12,2 | 0,013 |
| 20 | 8,0 | 11,0 | 0,011 |
| 30 | 9,5 | 9,5 | 0,010 |
| | | Media | 0,015 |

([1]) Zeits. phys. Chem. *47*, 184; 1904.

L'espressione logaritmica $\frac{1}{t}\left[(\log A) - \log(A-x)\right]$, come risulta dai dati sperimentali, decresce lentamente col tempo fino ad assumere, dopo un intervallo di 27 minuti, un valore circa metà: ciò indica che la velocità della reazione catalitica diminuisce col tempo più di quanto lo richieda la legge. Non è pertanto da meravigliare che in questi processi catalitici, a prescindere dagli errori di osservazione inerenti alle misure, non si verifichi un concordanza perfetta fra la teoria e l'esperienza. Una tale discordanza può con molta probabilità attribuirsi ad eventuali minime alterazioni che durante il processo avvengono alla superficie libera del metallo, ove hanno sede, come la generalità dei chimici ammette, i fenomeni catalitici. É perciò naturale il pensare che, come quantità estremamente piccole di metalli, per l'enorme sviluppo della loro superficie libera, esercitano una notevole azione catalitica, nello stesso modo piccolissime variazioni alla superficie del catalizzatore possono influire grandemente sulla velocità di reazione. Io ho cercato nelle misure che seguono di cercare per quanto è possibile, di eliminare una causa d'errore, mantenendo duranfe l'esperienza in agitazione il liquido del palloncino ove si fa avvenire la catalisi: in questo modo si rende più uniforme in tutti i punti la concentrazione del liquido e si facilità lo sviluppo del gas che formasi in senso alla soluzione. Questa modificazione viene senz'altro suggerita, quando si considerino le idee che sulla catalisi hanno espresso Ostwald e Nernst. I quali ammettono che la velocità delle reazioni catalitiche oltre che dalla natura e grandezza della superficie libera del catalizzatore, dipende dalla diffusione delle sostanze reagenti sulla superficie del catalizzatore stesso e dalla diffusione verso l'esterno delle nuove sostanze formatesi. Quest'ultima influenza, com'è ovvio, è tanto più rimarchevole, quando si tratti di gas che si sviluppano durante la catalisi.

ESPERIENZA 2ª

(concentrazioni come le precedenti)

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 3 | 2,9 | 16,1 | (0,024) |
| 5 | 4,1 | 14,9 | 0,021 |
| 7 | 5,2 | 13,8 | 0,020 |
| 9 | 6,4 | 12,6 | 0,020 |
| 12 | 7,7 | 11,3 | 0,019 |
| 15 | 8,7 | 10,3 | 0,018 |
| 18 | 9,8 | 9,2 | 0,018 |
| 20 | 10,7 | 8,3 | 0,018 |
| | | Media | 0,019 |

Con l'agitazione del liquido i risultati sono molto più sodisfacenti dei precedenti. Il primo valore della costante è molto alto; a misura però che la reazione procede, le cause disturbatrici diminuiscono e l'espressione $\frac{1}{t}\log\frac{A}{A-\alpha}$ si mantiene pressochè costante.

### III. — *Influenza dei gas occlusi nel catalizzatore sulla velocità di reazione.*

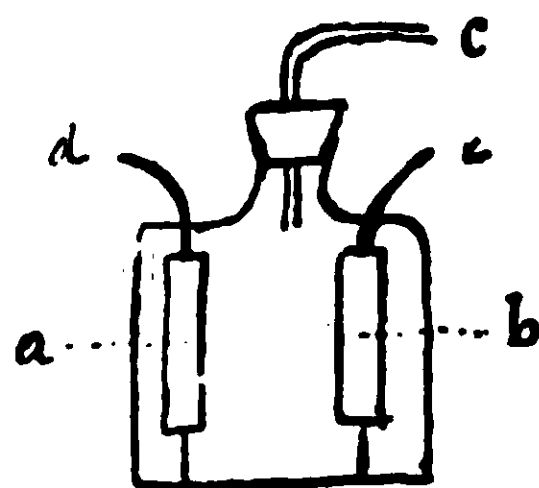
In questo capitolo ho eseguite alcune esperienze, adoperando laminette di platino platinato, come catalizzatore, per vedere se la velocità di decomposizione dell'acido azotidrico fosse influenzata dalla presenza di gas. Intorno all'influenze che esercitano piccole quantità di gas occluse nei catalizzatori sulle reazioni catalitiche eterogenee, poche osservazioni si trovano nella letteratura. Bornemann (¹) trovò che il platino occludente ossigeno decompone l'acqua ossigenata molto più rapidamente del platino puro ed Engler

(¹) Zeits anorg. chem. 34, 1, 1903.

e Wöhler [1] fecero l'interessante scoperta che il nero di platino saturo di ossigeno libera l'iodio da una soluzione di ioduro potassico. Anche Gernez [2] ha mostrato che alcuni metalli, i quali per arroventamento o per ebollizione con acqua vengono liberati dai gas assorbiti, non agiscono più cataliticamente sull'acqua ossigenata. G. Bredig e R. Müller [3] nei loro studi sui fermenti inorganici, si occuparono sulla presupposta influenza dei gas nei fenomeni catalitici, ed in base ai dati sperimentali ottenuti ed a considerazioni teoretiche ne esclusero l'influenza. Questi A. A. studiarono parallelamente l'azione sull'acqua ossigenata di una soluzione colloidale di platino ottenuta col metodo di Bredig, e quella di una soluzione liberata dai gas. eventualmente occlusi, per mezzo di una pompa a mercurio. I risultati sperimentali furo gli stessi; nel senso che la decomposizione catalitica in tutti e due i casi procedette con la stessa velocità. Anche l'esperienza inversa mostrò loro che nessuna influenza esercitano i gas occlusi nella velocità della catalisi. Facendo gorgogliare dell'aria in una soluzione colloidale di platino contenente acqua ossigenata, la velocità della catalisi non variò in confronto a quella misurata, a parità di condizioni, in assenza di gas. Noi crediamo che queste esperienze di Bredig non possono per nulla infirmare i risultati di Gernez e Bornenann, perchè a prescindere dalla considerazione che l'esperienze non sono fra loro paragonabili (essendo state eseguite quelle di Bredig con soluzioni colloidali, e le altre col nero di platino) non è mai possibile eliminare solamente con una pompa a mercurio le ultime traccie di gas, le quali vengono trattenute, com'è noto, molto tenacemente, dai metalli allo stato di grande suddivisione. È anche da osservare che le soluzioni colloidali hanno un potere catalitico enormemente più grande di quello dei metalli suddivisi o delle lamine metalliche e pertanto è da ritenere che i gas occlusi nel catalizzatore debbano esercitare a seconda il loro stato di suddivisione, effetti catalitici disuguali.

Per sperimentare l'influenza che i gas occlusi nel platino esercitano nella catalisi dell'acido azotidrico, mi sono servito di due laminette platinate, saldate ad un apparecchio di vetro, come indica la figura *a* e *b* rappresentano le due lamine, rettangolari, disposte ver-

(1) Zeits anorg. chem. **29**, 1, 1901, e **39**, **24**; 1904.
(2) Annales scientif. Ec. norm. sup. (2) **4**, 336.
(3) Zeits. phys. chem. 31. 257, 1892 Bredig e Ikoda, chem. 37, 1 1901.

ticalmente e parallele, del diametro ciascuna di mm. 30 × 15 e dello spessore di mm. 0,5. Le estremità di esse, per mezzo di due fili *d* ed *e* si potevano collegare co' poli di una pila. Per scacciare i gas occlusi negli elettrodi, si scaldava dapprima tutto l'apparecchio in una stufa ad aria e poi si collegava per mezzo del tubo addutore *c* con una pompa Gaede per eliminare le ultime traccie di gas eventualmente rimaste. Indi si eseguiva la catalisi, introducendo nell'apparecchio la soluzione di acido azotidrico a titolo noto e mettendo in comunicazione il tubo *c* con un azotometro il quale aveva lo stesso dispositivo di quello adoperato nella precedente ricerca. Eseguita la prima prova in bianco (in assenza cioè di gas) si saturavano gli elettrodi di gas, e si determinava di nuovo la velocità della catalisi. A tale scopo si riempiva l'apparecchio di acqua e si faceva l'elettrolisi mettendo in comunicazione le estremità *d, e* degli elettrodi con i poli di un accumulatore. Si vuotava poi l'apparecchio, lo si asciugava con alcool ed etere ed indi vi si versava la soluzione di acido azotidrico alla stessa concentrazione di quello adoperato nella ricerca in bianco. Nella tabella che segue t, x ed A hanno lo stesso significato che nelle misure precedenti.

### ESPERIENZA 3ª

A=13,6 Gli elettrodi contengono occlusi ciascuno separatamente ossigeno ed idrogeno. L'elettrolisi dell'acqua. fatta allo scopo di fare assorbire agli elettrodi questi gas, fu eseguita per la durata di 1 minuto primo, con una corrente di 150 volt e d'intensità uguale ad 1/4 d'ampère.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 12 | 1,5 | 12,1 | 0,0042 |
| 21 | 2,2 | 11,4 | 0,0036 |
| 36 | 3,4 | 10,2 | 0,0034 |
| 60 | 4,6 | 9,0 | 0,0030 |
| | | Media | 0,0035 |

### Esperienza 4ª

A=13,6. Gli elettrodi furono liberati dai gas per riscaldamento a 160° e nel vuoto con la pompa.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0,8 | 12,8 | 0,00087 |
| 60 | 1,7 | 11,9 | 0,00096 |
| 90 | 2,6 | 11,0 | 0,00102 |
| | | Media | 0,00095 |

### Esperienza 5ª

(come sopra)

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 18 | 0,9 | 12,7 | 0,0010 |
| 30 | 1,5 | 12,1 | 0,0016 |
| 45 | 2,3 | 11,3 | 0,0017 |
| 60 | 2,9 | 10,7 | 0,0017 |
| 75 | 3,6 | 10,0 | 0,0017 |
| | | Media | 0,0016 |

### ESPERIENZA 6ª

Elettrodi saturati con H ed O. Durata dell'elettrolisi 4 minuti primi. Intensità di corrente 1 ampère, voltaggio 150.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 9 | 0,7 | 13,0 | (0,0045) |
| 15 | 1,2 | 12,5 | 0,0026 |
| 30 | 2,3 | 11,4 | 0,0026 |
| 45 | 3,3 | 10,4 | 0,0026 |
| | | Media | 0,0026 |

### ESPERIENZA 7ª

Elettrodi liberati dai gas per riscaldamento a 100°.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 15 | 1,2 | 12,5 | 0,0026 |
| 30 | 2,6 | 11,1 | 0,0030 |
| 45 | 3,9 | 9,8 | 0,0032 |
| 60 | 5,0 | 8,7 | 0,0032 |
| | | Media | 0,0030 |

ESPERIENZA 8ª

Elettrodi riscaldati a 160° e nel vuoto con la pompa Gaede.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 15 | 0,8 | 12.9 | 0,0017 |
| 30 | 1,5 | 12,2 | 0,0016 |
| 45 | 2,3 | 11,4 | 0,0017 |
| 60 | 3,0 | 10,7 | 0,0018 |
| | | Media | 0,0017 |

Dalle esperienze eseguite risulta in modo evidente che i gas occlusi negli elettrodi di platino accelerano la decomposizione dell'acido azotidrico. Nell'esperienza 3ª. eseguita con elettrodi i quali contengono occlusi gas, la velocità della decomposizione catalitica dell'acido azotidrico è circa quattro volte più grande di quella misurata con l'impiego degli elettrodi disseccati (esp. 4). La 3ª e la 6ª esperienza mostrano all'incirca la stessa velocità, quantunque differente sia stata in tutte e due le ricerche la durata dell'elettrolisi.

Stabilita in questo modo l'influenza che esercitano i gas nella catalisi dell'acido azotidrico, ho voluto anche indagare se l'azione catalitica non fosse dipendente dalla natura del gas. Le esperienze che ora riporto mostrano in modo non dubbio che i gas esercitano un'azione specifica nella catalisi dell'acido azotidrico. L'esperienza 9ª è stata fatta saturando le due laminette con idrogeno ed a tale scopo il polo negativo della pila fu messo in contatto successivamente con i due elettrodi, mentre il polo positivo era costituito da una laminetta immersa nell'acqua contenuta nell'apparecchio. Per saturare gli elettrodi con ossigeno, si adoperava il procedimento inverso.

ESPERIENZA 9ª

Elettrodi saturi d'idrogeno.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 6 | 1,4 | 12,3 | (0,0078) |
| 15 | 2,8 | 10,9 | 0,0066 |
| 24 | 4,0 | 9,7 | 0,0063 |
| 33 | 5,2 | 8,5 | 0,0062 |
| 42 | 6,2 | 7,5 | 0,0062 |
| | | Media | 0,0063 |

ESPERIENZA 10ª

Elettrodi liberati dal gas per riscaldamento nel vuoto.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 15 | 1,0 | 12,7 | 0,0022 |
| 30 | 1,6 | 12,1 | 0,0018 |
| 45 | 2,4 | 11,3 | 0,0015 |
| 60 | 3,0 | 10,7 | 0,0018 |
| | | Media | 0,0017 |

### Esperienze 11ª

Elettrodi saturati con ossigeno.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t}\log\frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 9 | 0,8 | 12,9 | 0,0029 |
| 21 | 1,7 | 12,0 | 0,0027 |
| 30 | 2,2 | 11,5 | 0,0025 |
| 45 | 2,8 | 10.9 | 0,0022 |
| 60 | 3,2 | 10,5 | 0,0020 |
| | | Media | 0,0020 |

### Esperienza 12ª

Elettrodi saturati con idrogeno.

| t | x | A—x | $\frac{1}{t}\log\frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 3 | 1,4 | 12,3 | (0,0015) |
| 15 | 2,9 | 10,8 | 0,0068 |
| 21 | 3,5 | 10,2 | 0,0061 |
| 30 | 4,5 | 9,2 | 0,0057 |
| 45 | 6,3 | 7,4 | 0,0059 |
| | | Media | 0,0061 |

Queste esperienze mostrano chiaramente che l'idrogeno, occluso nelle laminette di platino, decompone l'acido azotidrico con una velocità tre volte maggiore che l'ossigeno. Io credo che l'osservazione non sia priva d'importanza; ed assieme a quella fatta con l'acqua ossigenata, la cui decomposizione catalitica è accelerata dalla presenza dell'ossigeno, può gettare qualche luce sul meccanismo della catalisi, ancora alquanto oscuro.

IV. — *L'acido azotidrico come catalizzatore negativo.*

Mentre la spugna ed il nero di platino, e le laminette platinate decompongono più o meno lentamente le soluzioni di acido azotidrico, il platino colloidale, che, per lo stato di grandissima suddivisione, dovrebbe agire in misura notevolmente maggiore, non manifesta che una debole attività. Questo risultato negativo è d'attribuirsi, come provano le esperienze che seguono, ad un fenomeno d'avvelenamento del platino. È noto che l'aggiunta di certe sostanze ritarda e fin'anche arresta la velocità di molte reazioni chimiche. Dalle osservazioni di Than ([1]) che il vapor d'acqua fa diminuire la decomposizione dell'ammoniaca nei suoi elementi ad alta temperatura, e da quelle di von der Stadt ([2]) che la velocità di ossidazione dell'idrogeno fosforato gassoso viene del tutto arrestata dalla presenza del vapor acqueo, fino alle ultime esperienze di Bredig ed allievi sull'inattività (fenomeno di avvelenamento) delle soluzioni colloidali di platino per l'aggiunta di piccolissime quantità d'idrogeno solforato, d'idrogeno arsenicale, di iodio, anilina ed altre sostanze ancora, moltissimi sono fino ad oggi i casi di catalisi negativa.

Per dimostrare quantitativamente l'azione specifica negativa che esercita l'acido azotidrico rispetto alle soluzioni colloidali di platino, mi sono avvalso dello stesso metodo usato da Bredig. Questo consiste nel misurare la velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata con l'impiego del metallo allo stato di soluzione colloidale e nell'osservare poi, in esperienze separate, la diminuzione della velocità della catalisi con l'aggiunta graduale del catalizzatore negativo (veleno).

Le soluzioni di acqua ossigenata adoperate in queste ricerche contenevano circa gr. 3,5 per mille ed il permanganato di potassio gr. 0,7114 per litro.

Il miscuglio della reazione era formato da:

| | | |
|---|---|---|
| acqua ossigenata | cc. | 20 |
| acqua distillata | » | 05 |
| soluzione di Pt colloidale | » | 05 |
| | cc. | 30 |

Nella tabella che segue a indicano i centimetri cubici di permanganato adoperati per titolare 2 cc. di acqua ossigenata, la quale si è portata ad una concentrazione uguale a quella che ha nel miscu-

([1]) Lieb., Ann., *131*, 125.
([2]) Zeits. phys. Chem., *12*, 239; 1893.

glio della reazione, x rappresenta la quantità di acqua ossigenata decomposta dopo il tempo t, espressa in cc. di permanganato. La titolazione si eseguiva nei diversi tempi prelevando dal miscuglio della reazione 2 cc. di liquido, il quale veniva versato poi in 10-15 cc. di acqua, acidulata con qualche goccia di acido solforico diluito e contenente un po' di solfato di manganese.

ESPERIENZA 13ª

$a = 12{,}8$

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 4 | 1,00 | 11,8 | 0,0088 |
| 10 | 2,4 | 10,4 | 0,0090 |
| 15 | 3,2 | 9,6 | 0,0083 |
| 22 | 4,6 | 8,2 | 0,0087 |
| 30 | 5,4 | 7,4 | 0,0079 |
| | | Media | 0,0085 |

ESPERIENZA 14ª.

(ripetuta)

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 5 | 1,2 | 11,6 | 0,0085 |
| 13 | 2,8 | 10,0 | 0,0082 |
| 18 | 3,6 | 9.2 | 0,0079 |
| 25 | 4,6 | 8.2 | 0,0077 |
| 35 | 5,9 | 6,9 | 0,0076 |
| 45 | 6,6 | 6,2 | 0,0070 |
| | | Media | 0,0078 |

determinato in questo modo il valore $K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ della catalisi dell'acqua ossigenata, si è cercato di esaminare come varia la costante con l'aggiunta del catalizzatore negativo. Il miscuglio della reazione contiene l'acqua ossigenata ed il platino alle stesse concentrazioni delle misure precedenti:

| | | | |
|---|---|---|---|
| soluzione | $^1/_{1000}$ n. di $N_3H$ | cc. | 1 |
| » | $H_2O$ distillata | » | 4 |
| » | Pt colloidale | » | 5 |
| » | $H_2O_2$ | » | 20 |
| | | cc. | 30 |

ESPERIENZA 15ª.

$N_3H$ indica la concentrazione dell'acido espressa in grammimolecole per litro.

$N_3H$ 0,00016

$a = 13$

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 10 | 0,5 | 12,5 | 0,0017 |
| 20 | 0,9 | 12,1 | 0,0015 |
| 40 | 1,5 | 11,5 | 0,0013 |
| 50 | 1,9 | 11,1 | 0,0013 |
| 90 | 2,8 | 10,2 | 0.0011 |
| | | Media | 0,0014 |

### Esperienza 16ª.

$N_3H$ 0,000033

a = 13

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 0,6 | 12,4 | 0,0025 |
| 15 | 1,1 | 11,9 | 0,0024 |
| 30 | 1,8 | 11,2 | 0,0022 |
| 40 | 2,2 | 10,8 | 0,0020 |
| 60 | 3,2 | 9,8 | 0,0020 |
| | | Media | 0,0022 |

### Esperienza 17ª.

$N_3H$ 0,000016

a = 13

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 12 | 1,0 | 12,0 | 0,0030 |
| 20 | 1,4 | 11,6 | 0,0025 |
| 30 | 2,0 | 11,0 | 0,0024 |
| 40 | 2,8 | 10,2 | 0,0026 |
| 50 | 3,3 | 9,7 | 0,0025 |
| | | Media | 0,0026 |

ESPERIENZA 18ª.

$N_3H$ 0,0000033

a = 13

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 5 | 0,8 | 12,2 | 0,0067 |
| 8 | 1,7 | 11,3 | 0,0076 |
| 12 | 2,5 | 10,5 | 0,0077 |
| 20 | 3,6 | 9,4 | 0,0070 |
| 30 | 4,9 | 8,1 | 0,0068 |
| | | Media | 0,0071 |

Se si confrontano le costanti riportate nelle due esperienze in bianco (13 e 14) con quelle successive, si osserva che col crescere della concentrazione del catalizzatore negativo diminuisce la velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata, quantunque però non si possa constatare una stretta proporzionalità fra le due grandezze. L'ultima esperienza (18ª) c'indica la concentrazione limite (1 gramm. mol. di acido in 300000 l.) alla quale l'acido azotidrico ritarda ancora in misura apprezzabile la catalisi dell'acqua ossigenata.

Il quadro che segue può servire molto bene a darci subito una idea comprensiva dell'influenza negativa dell'acido. Nella prima colonna orizzontale sono indicate le frazioni di grammimolecole di acido esistenti in un litro di soluzione e nella seconda i tempi, calcolati in minuti primi, necessari per decomporre il 50 % di acqua ossigenata presente in soluzione al principio dell'esperienza. I calcoli sono stati eseguiti in base ai dati sperimentali precedentemente riportati, servendomi della formula nota:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

dalla quale si ricava:

$$t\ 50\% = \frac{1}{K} \log \frac{A}{A-\frac{A}{2}} = \frac{1}{K} \log 2$$

TABELLA 1ª.

| normalità | $\frac{1}{6250}$ | $\frac{1}{33333}$ | $\frac{1}{62500}$ | $\frac{1}{333333}$ | 0 |
|---|---|---|---|---|---|
| t | 215 | 137 | 116 | 42 | 38 |

Oltre all'acido azotidrico, anche i suoi sali alcalini agiscono da veleno per le soluzioni colloidali di platino. Io ho sperimentata l'azione dell'azoturo sodico, ed i risultati sono esposti nelle tavole che seguono:

ESPERIENZA 19ª.

(in bianco)

| | | |
|---|---|---|
| soluzione di $H_2O_2$ | cc. | 20 |
| » colloidale di Pt | » | 9 |
| $H_2O$ distillata | » | 1 |
| | cc. | 30 |

a = 9,8

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 7 | 1,0 | 8,8 | 0,0068 |
| 10 | 1,4 | 8,4 | 0,0067 |
| 15 | 2,0 | 7,8 | 0,0066 |
| 20 | 2,6 | 7,2 | 0,0066 |
| 30 | 3,4 | 6,4 | 0,0062 |
| | | Media | 0,0066 |

ESPERIENZA 20ª.

La soluzione di azoturo sodico contiene in 1 litro gr. 3,0465.

| | | |
|---|---|---|
| soluzione di $H_2O_2$ | cc. | 20 |
| » colloidale di Pt | » | 9 |
| » di $NaN_3$ | » | 1 |
| | cc. | 30 |

La concentrazione dell'azoturo è espressa in grammimolecole per litro.

$NaN_3$ 0,00156
a = 9,9

| t | | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 10 | 0,6 | 9,3 | 0,0027 |
| 15 | 0,8 | 9,1 | 0,0024 |
| 25 | 1,4 | 8,5 | 0,0026 |
| 35 | 1,8 | 8,1 | 0,0025 |
| 50 | 2,3 | 7,6 | 0,0023 |
| | | Media | 0,0025 |

Esperienza 21ª.

In questa e nelle altre due esperienze che seguono, la soluzione originaria di azoturo sodico s'è portata successivamente ad una diluizione 10, 100, 1000 volte più grande e da dette soluzioni s'è prelevato sempre uno stesso cc. di liquido.

$NaN_3$ 0,000156
a = 9,9

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 0,6 | 9,3 | (0,0033) |
| 15 | 1,0 | 8,9 | 0,0030 |
| 35 | 2,4 | 7,5 | 0,0031 |
| 50 | 2,8 | 7,1 | 0,0029 |
| 70 | 3,3 | 6,6 | 0,0027 |
| | | Media | 0,0029 |

### Esperienza 22ª.

$CNaN_3$ 0,0000156
a = 9,9

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 0,8 | 9,1 | 0,0045 |
| 15 | 1,4 | 8,5 | 0,0044 |
| 25 | 2,1 | 7,8 | 0,0041 |
| 35 | 2,9 | 7,0 | 0,0042 |
| 50 | 3,5 | 6,4 | 0,0037 |
| | | Media | 0,0042 |

### Esperienza 23ª.

$NaN_3$ 0,00000156
a = 9,9

| t | x | A—x | $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 7 | 0,9 | 9,0 | 0,0060 |
| 15 | 1,8 | 8,1 | 0,0058 |
| 20 | 2,5 | 7,4 | 0,0063 |
| 35 | 3,7 | 6,2 | 0,0058 |
| 50 | 4,3 | 5,6 | 0,0050 |
| | | Media | 0,0058 |

Le suddette esperienze fatte con l'azoturo sodico, come per l'acido azotidrico, sono riassunte nello specchietto che segue:

TABELLA 2ª.

| normalità | $\frac{1}{640}$ | $\frac{1}{6400}$ | $\frac{1}{64000}$ | $\frac{1}{640000}$ | 0 |
|---|---|---|---|---|---|
| t | 120 | 100 | 71 | 52 | 45 |

---

## Sugli acidi suberogenici.

**Nota di F. SCURTI e G. TOMMASI** [1]

(Giunta il 4 maggio 1915).

La materia sugherosa risulta dall'unione di una sostanza cellulosica, di alcuni derivati emicellulosici e di un complesso di composti di natura acida. Contiene inoltre quantità variabili di materie tanniche e coloranti, una piccola quantità di sostanze azotate e di materie minerali, ed una sostanza di natura alcoolica, la cosidetta « cerina », di cui uno di noi, alcuni anni fa, mostrò gli stretti rapporti con gli alcoli cerosi delle Oleacee [2].

Ma questi sono componenti accessori o vere sostanze incrostanti di quel tessuto tegumentario, dalle quali la vera materia sugherosa può essere liberata per mezzo dei solventi.

Sostanzialmente il sughero è costituito dai tre gruppi di sostanze sumentovate; cellulosa, derivati emicellulosici ed acidi organici.

Di tali composti la parte cellulosica è stata recentemente studiata da Zemplen [3], il quale dimostrò che la cellulosa del sughero è alquanto differente dalla cellulosa ordinaria, sebbene per molte proprietà e per i caratteri di solubilità i due composti segnino lo stesso comportamento.

Dei derivati emicellulosici si hanno solo notizie incomplete; un po' meglio conosciuti sono i composti acidi.

[1] Lavoro iniziato nella R. Stazione Chimico-Agraria di Roma, ultimato nella R. Stazione Chimico-Agraria di Torino.

[2] F. Scurti. La formazione del grasso nel sughero. Nota V. Annali della R. Stazione Chimico-Agraria Sperimentale di Roma. Serie II, Volume VI, pag. 39. Vedi anche Scurti e Tommasi, l. c. pag. 53.

[3] Zemplen. Zeit. phys. Chem. 85. 178, (1913).

Fu Höhnel [1] per il primo nel 1877 che segnalò nel sughero l'esistenza di composti acidi, dimostrando come la materia sugherosa, al pari di un qualsiasi etere composto, si lascia saponificare sotto l'azione degli alcali caustici.

Kügler [2] confermando l'osservazione di Höhnel, aggiunse qualche particolare sulla natura di tali acidi; egli riuscì infatti dai prodotti della saponificazione del sughero della « Quercus suber » ad isolare un composto fondente a 96° e corrispondente alla formola $C_{22}H_{42}O_3$ che designò col nome di *acido fellonico*; egli dimostrò che esso si comportava come un acido monobasico ed espresse il dubbio che si trattasse di un acido aldeidico o chetonico.

Gilson [3] nel 1890, proseguendo queste ricerche, trovò che, oltre all'acido fellonico, si trovano nel sughero, combinati in modo analogo, altri due acidi, uno a 17 atomi di carbonio corrispondente alla formula $C_{17}H_{30}O_3$ che egli chiamò *acido suberinico* (semifluido a temperatura ordinaria) e uno più semplice corrispondente alla formula $C_{11}H_{21}O_4$ (P. F. 121°) che egli indicò col nome di *acido floionico*.

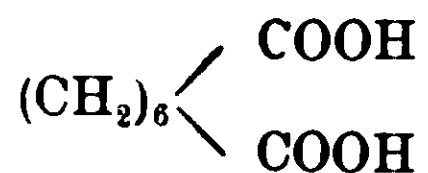
Quest'ultimo però non sempre entrava nella composizione della materia sugherosa; nel sughero della « Ulmus suberosa » ad esempio mancava completamente.

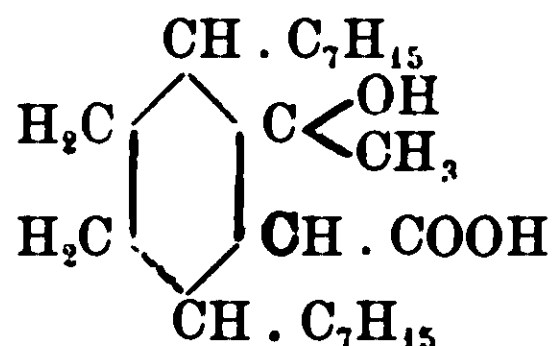
A complemento di questi dati va ancora ricordato che Schmidt [4] nel 1904 sperimentò sull'acido fellonico l'azione dello jodio, del bromo, dell'anidride acetica, dell'acido jodidrico, della potassa fusa e dell'acido nitrico e dimostrò che quell'acido era un ossiacido saturo.

Poichè per fusione con potassa e per ossidazione moderata con acido nitrico egli ottenne due acidi bibasici a 21 atomi di carbonio, isomeri, pensò che l'acido fellonico dovesse essere un composto a struttura ciclica ed ammise che si verificasse nei due casi una rottura della catena una volta ad un lato, ed un'altra volta all'altro lato dell'ossidrile.

(1) Höhnel. Sitzungsber. der. Kays. Acad. der Wiss. Abth LXX (1877).
(2) Kügler. Ueber das Suberin Inang. Disser. der mathem. und naturwiss. Facultät Universität Strassburg.
(3) Gilson. La subérine et les cellules du liège. La cellule, VI, 1890, pag. 63.
(4) Schmidt. Monasthefte f. Chemie 1904, XXV, pag. 277.

Poichè infine per ossidazione energica con acido nitrico l'acido fellonico forniva l'acido suberico di Brugnatelli (1)

$$(CH_2)_6 \langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

egli credette di poter assegnare al composto la formula $C_{22}H_{42}O_3$ con la costituzione

$$\begin{array}{ccc} & CH \cdot C_7H_{15} & \\ H_2C & & C \langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \\ H_2C & & CH \cdot COOH \\ & CH \cdot C_7H_{15} & \end{array}$$

Si comprendevano in ciò le conoscenze sugli acidi suberogenici, quando noi (2) iniziammo qualche anno fa le prime ricerche sulla materia sugherosa del sambuco.

Noi provammo l'inesattezza delle vedute di Schmidt dimostrando che l'acido fellonico altro non è che un ossiacido grasso e precisamente identico con l'acido α-ossibeenico, ottenuto da Fileti (3) per azione della potassa sull'acido α-bromobeenico.

Infatti i due acidi hanno lo stesso punto di fusione e la stessa composizione centesimale, sia nei composti liberi che nei rispettivi eteri etilici, l'uguale peso molecolare, lo stesso grado di saturazione, l'uguale numero di ossidrili e carbossili nella molecola, i medesimi caratteri di solubilità e finalmente, caratteristica non trascurabile, tutti e due presentano il sale potassico poco solubile in acqua.

Di fronte a queste risultanze noi concludemmo, come abbiamo sopra accennato, che l'acido fellonico dev'essere ritenuto identico coll'acido α-ossibeenico.

* * *

Proseguendo queste ricerche siamo passati ora ad esaminare gli altri acidi suberogenici; cioè gli acidi suberinico e floionico di Gilson.

(1) Brugnatelli. Elementi di Chimica, voi. II, pag. 106.
(2) Scurti e Tommasi. Sulla formazione del grasso nel sughero. Nota VII Annali della R. Stazione Chim.-Agr. di Roma, Serie II, Voi. VII, pag. 67.
(3) Fileti. Gazzetta Chimica Italiana, 1897, II, pag. 298.

Giova qui ricordare che per isolare l'acido fellonico noi avevamo saponificato con potassa alcoolica mezzo chilogrammo di polvere di sughero di sambuco. Il prodotto della saponificazione diluito con egual volume d'acqua, distillato onde scacciare l'alcool e poi lasciato raffreddare, era stato filtrato alla pompa. Sul filtro era rimasto assieme ai composti cellulosici, l'ossibeenato di potassio insolubile, che avevamo utilizzato per la preparazione dell'acido corrispondente.

Nel liquido alcalino erano passati gli altri acidi suberogenici liberatisi in seguito alla saponificazione del sughero.

Noi acidificammo questo liquido con acido solforico diluito e raccogliemmo sul filtro il voluminoso precipitato formatosi, da cui ricavammo gli acidi per estrazione con etere.

Per distillazione del solvente restarono indietro circa gr. 80 di una massa gialla, solida alla temperatura ordinaria, che per trattamento con cloroformio si sciolse in gran parte, lasciando indietro solo sei grammi circa di prodotto. Noi cominciammo ad esaminare questa prima frazione.

**Parte poco solubile nel cloroformio freddo.**

E' facilmente solubile nel cloroformio bollente, da cui per raffreddamente si deposita in druse giallognole, che cristallizzano in aghi bianchi dall'acqua bollente e meglio ancora dall'acido acetico glaciale.

I cristalli segnano il punto di fusione 121° e reagiscono fortemente acidi; gr, 0.7204 di sostanza secca richiedono per la neutralizzazione cc. 48,2 di KOH $^{N}/_{10}$, da cui si calcola un

*Indice di acidità* (espresso in mgr. di KOH $^{0}/_{0}$) di 375,4.

Per trattamento con una soluzione di jodio secondo Hûbl la sostanza non assorbe quasi affatto jodio e ugualmente inalterata rimane per trattamento con anidride acetica e per riscaldamento in tubo da saggio fino a 275°; trattasi adunque di un acido saturo non ossidrilato.

*Composizione.* L'analisi elementare della sostanza seccata sopra acido solforico nel vuoto. fornì i seguenti risultati:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | gr. 0,1274 | di sostanza fornirono | gr. 0,1272 | di $H_2O$ | e gr. 0,3164 | di $CO_2$ |
| II. | » 0,1590 | » | » | » 0,1581 | » | » 0,3943 |
| III | » 0,1465 | » | » | » 0,1440 | » | » 0,3654 |
| IV. | » 0,2204 | » | » | » 0,2110 | » | » 0,5450 |

da cui si calcola

| | I | li | III | IV | Media |
|---|---|---|---|---|---|
| C % | 67,73 | 67,63 | 68,02 | 67,44 | 67,70 |
| H % | 11,09 | 11,04 | 10,92 | 10,66 | 10,93 |

*Grandezza molecolare.* Una determinazione della grandezza molecolare per ebullioscopia in cloroformio fornì i seguen ti valori :

| gr. di sostanza | In gr. 18,01 di cloroformio diedero un innalzamento nel P. E di | da cui si calcola un P. M. di |
|---|---|---|
| 0,0882 | $0^0,042$ | 424 |
| 0,1585 | $0^0,076$ | 422 |

*Sale baritico.* Questo sale fu preparato precipitando una soluzione alcoolica bollente dell'acido con una soluzione idroalcoolica, pure bollente, di acetato di bario.

Il precipitato raccolto sul filtro e lavato prima con acqua calda e poi con alcool, fu infine seccato a 105°-110°.

Alla determinazione del bario sotto forma di solfato si ebbero i seguenti valori :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | gr. 0,3343 | di sostanza fornirono | gr. 0,1737 | di solfato di bario |
| II. | » 0,3496 | » » | » 0,1765 | » |
| III. | » 0,2657 | » » | » 0,1352 | » |

da cui si calcola :

| | I | II | III | Media |
|---|---|---|---|---|
| Ba % | 30,58 | 29,71 | 29,95 | 30,08 |

Questo complesso di risultati si accorda abbastanza bene con un acido tricarbossilico saturo a 25 atomi di carbonio, per il quale si calcola

| | $C_{22}H_{43}(COOH)_3$ |
|---|---|
| C % | 67,87 |
| H % | 10,40 |
| Peso molecolare | 442,0 |
| Indice di acidità | 380,7 |
| Sale di bario (Ba %) | 31,84 |

Il sale di bario, come si vede, fornisce alla determinazione del bario risultati un po' bassi ; probabilmente ciò è dovuto al fatto

cho operando nel modo descritto in ambiente acido, precipita insieme al sale neutro un po' del sale acido molto meno ricco di bario.

### Parte facilmente solubile nel cloroformio freddo

Distillato il solvente restò indietro una sostanza colorata in giallo, dall'apparenza di un grasso concreto, la quale alla determinazione delle costanti fornì i seguenti valori:

| | |
|---|---|
| Punto di fusione | 38-40° |
| Indice di acidità | 233,5 |
| Indice di jodio | 64,0 |

Non lasciandosi il prodotto frazionare per mezzo dei solventi, ne abbiamo eseguita, per ricavarne delle sostanze pure, la precipitazione frazionata con una soluzione alcoolica di acetato di piombo. A tale scopo la massa venne disciolta in alcool e poi addizionata di soluzione alcolica di acetato di piombo in modo da precipitare solo una parte del miscuglio.

Così operando precipitarono in tre volte circa due terzi degli acidi presenti nella soluzione, il resto anche aggiungendo un eccesso di reattivo, non diede luogo più a precipitazione alcuna.

Una quarta frazione di composto piombico si ottenne tuttavia neutralizzando con potassa il liquido alcoolico acido contenente l'eccesso di acetato di piombo; una quinta si ricavò diluendo il liquido alcoolico neutro con acqua, e infine, poichè ancora un poco di prodotto lasciavasi constatare nel liquido idroalcoolico, si ottenne ancora un'altra frazione acidificando il liquido con acido cloridrico ed estraendo con etere.

Quest'ultima frazione naturalmente si ottenne sotto forma di acido libero.

Così dall'intera massa risultarono 6 frazioni, una sotto forma di acido libero e cinque sotto forma di sali, dai quali venne messo in libertà l'acido, disciogliendo il sale in acido acetico glaciale e precipitando con acqua.

Alla determinazione del punto di fusione e dell'indice di acidità le 6 frazioni fornirono i seguenti valori:

| | Punto di fusione | Indice di acidità |
|---|---|---|
| Frazione I. | 80°-90° | 276,8 |
| » II. | 70° 77° | 316,4 |
| » III. | 58°-62° | 296,9 |
| » IV. | 38°-43° | 186,6 |
| » V. | 26°-30° | 171,4 |
| » VI. | 26°-30° | 169,8 |

Queste cifre dimostrano che mediante la precipitazione frazionata con soluzione alcoolica di acetato di piombo si realizza nel miscuglio in questione una separazione dei componenti in due gruppi: uno a sali piombici poco solubile in alcool, punto di fusione relativamente elevato (60-90°) e indice di acidità che oscilla fra 276 e 316, l'altro a sali piombici facilmente solubile in alcool, a punto di fusione relativamente basso (26-43°) e indice di acidità oscillante fra 169 e 186.

Appartengono al primo gruppo le frazioni I, II, III, al secondo le frazioni IV, V, VI.

Ritenendo superfluo, in base a questi risultati, l'esame dettagliato delle singole frazioni, abbiamo riunito fra loro le prime tre e le ultime tre frazioni, riducendo i 6 precipitati a due sole frazioni.

La prima che pesava circa 15 gr. si dimostrò all'esame costituita essenzialmente dall'acido tricarbossilico sopradescritto, per cui venne senz'altro messa da parte.

La seconda, comprendente i precipitati IV,V,VI e che pesava complessivamente circa 8 gr. costituiva un prodotto solido e bianco, che fondeva facilmente per lieve riscaldamento. Avendo una determinazione del numero di jodio dimostrato che essa conteneva un acido non saturo (in due prove si ebbe: numero di jodio 67,5 e 68,6) abbiamo pensato, per ottenerlo puro, di trasformarlo nell'acido saturo corrispondente.

A tale scopo ci siamo serviti del metodo di Fokin, consistente nel ridurre la sostanza con idrogeno gassoso [1] in presenza di nero

[1] L'idrogeno per queste riduzioni deve essere molto puro. All'uopo noi facevamo gorgogliare il gaz svolto da un Kipp prima attraverso una soluzione di permanganato di potassio acidificato con acido solforico, poi attraverso una soluzione di permanganato alcalinizzata con KOH ed in ultimo attraverso KOH concentrata.

di palladio [1]. Adattando fra il pallone in cui si operava la riduzione ed il gasometro una buretta graduata, noi misurammo la quantità di idrogeno che la sostanza assorbiva e osservammo la maniera dell'assorbimento.

Il gaz venne in principio assorbito in ragguardevole quantità, ma la reazione dopo alcune ore, quando cioè erano stati assorbiti i $^5/_6$ del teorico calcolate in base al numero di jodio, rallentò procedendo in ultimo lentissimamente.

Quando l'assorbimento fu ultimato, si separò il nero di palladio per filtrazione e lavatolo bene con alcool, si concentrò la soluzione alcoolica.

Per raffreddamento si separò una sostanza bianca, che purificata ulteriormente per cristallizzazione dall'alcool, si ottenne in piccoli cristalli bianchi aghiformi che al punto di fusione segnarono 90°, cominciando però a rammollirsi a 75°.

Una determinazione dell'indice di acidità diede i seguenti valori:

gr. 0,3688 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cc. 4,75 di KOH $^N/_{10}$ da cui si calcola:

*Indice di acidità* 72,2

Per ebullizione con KOH alcoolica la sostanza consumò però una una nuova quantità di alcali e precisamente altri cc. 7.8 di KOH $^N/_{10}$, da cui si calcola un

*Indice di etere di* 118,6 e un

*Indice di saponificazione di* 190,8

L'acido rimesso in libertà dopo azione della KOH alcoolica è facilmente solubile in alcool e cristallizza dall'etere di petrolio in aghi che fondono nettamente a 82-83°.

La sua analisi fornì le seguenti cifre:

I.) gr. 0,2615 di sostanza fornirono gr. 0,6870 di $CO_2$ e gr. 0,2745 di $H_2O$.

II.) gr. 0,1584 di sostanza fornirono gr. 0,4159 di $CO_2$ e gr. 0,1747 di $H_2O$.

[1] Il nero di palladio fu preparato trattando con acido formico ed un eccesso di soda caustica una soluzione calda di cloruro di palladio. Si depositò subito il metallo, che dopo breve riscaldamento a bagnomaria si raccolse in fondo al recipiente e si lasciò separare per filtrazione. Infine fu lavato bene prima con acqua bollente fino a scomparsa della reazione alcalina e poi con alcool.

da cui si calcola:

| | I | II | Media |
|---|---|---|---|
| C °/o | 71,65 | 71,60 | 71,63 |
| H °/o | 11,67 | 12,34 | 12,01 |

Questi dati convergono nell'indicare il prodotto isolato come acido ossistearico ($C_{18}H_{36}O_3$), per il quale la teoria richiede

| | |
|---|---|
| *Indice di acidità* | 186,7 |
| C °/o | 72,00 |
| H °/o | 12,00 |

Adunque per riduzione della frazione esaminata si ottiene acido ossistearico mescolato con delle forme lattidiche dell'acido stesso. L'indice di acidità iniziale trovato (72,2) indica nel prodotto l'esistenza di composti lattidici.

Da ciò, in armonia col punto di fusione e coll'indice di jodio, segue che l'acido contenuto nella frazioni IV-V-VI dei prodotti della saponificazione del sughero è *acido ossioleico* ($C_{18}H_{34}O_3$).

Se andiamo ora a confrontare le proprietà del composto ricavato dai prodotti della saponificazione del sughero con quelle dell'acido ricinoleico ($C_{18}H_{34}O_3$), ci accorgeremo subito che esse concordano perfettamente. Anche la presenza del lattide accanto all'ossiacido costituisce una conferma della natura dell'acido stesso.

Meyer [1] infatti riconobbe già che l'acido ricinoleico ha la proprietà di condensarsi a freddo, dando acidi poliricinoleici, che si lasciano facilmente scindere nell'acido originario per ebullizione con potassa alcoolica.

Tutti i caratteri infine dall'acido ridotto coincidono coll'acido ossistearico ottenuto prima da Kasansky [2] per riduzione e successiva saponificazione dell'acido acetilbromossistearico, e poi da Fokin [3] per riduzione elettrolitica dell'acido ricinoleico.

Noi stessi riducendo con idrogeno e nero di palladio l'acido ricinoleico di Kahlbaum, cioè nelle stesse condizioni in cui avevano operato per l'acido tratto dai prodotti della saponificazione del su-

(1) Meyer, Arohiv d. Pharm, 235-184.

(2) Kasansky. Jourh f. prak Chem (2) 62, 363; CC, 1900 II pag. 37 e 1901 I pag. 28.

(3) Fokin. Journ. russ. phys Chem. Ges. 38. 419: CC. 1906 II 758.

ghero, abbiamo ottenuto un prodotto che, cristallizzato dall'etere di petrolio si ottenne in concrezioni bianche cristalline fusibili a 80-81° segnanti un indice di acidità di 182°,3 e che diedero all'analisi le seguenti cifre:

Gr. 0,2224 di sostanza fornirono gr. 0,5865 di $CO_2$ e gr. 0,2480 di $H_2O$ da cui si calcola:

| | |
|---|---|
| C % | 71,92 |
| H % | 12,38 |

Il teorico è: C % 72,00, H % 12,00

L'acido era solubilissimo in alcool, etere, benzolo, cloroformio, discretamente solubile nell'etere di petrolio a caldo, insolubile in acqua, caratteri tutti concordanti con l'acido di Kasansky.

Con ciò tuttavia non è escluso che l'acido del sughero sia un isomero dell'acido ricinoleico.

## Conclusione

Gli acidi suberogenici, descritti sotto i nomi di acido fellonico, suberinico e floionico, senza alcun accenno a sostanze organiche note, non sono adunque che dei prodotti di ossidazione degli acidi grassi, evidentemente formatisi dagli acidi grassi ordinari per ossidazione enzimatica.

E precisamente l'acido fellonico è acido α-ossibeenico, l'acido suberinico acido ricinoleico, e l'acido floionico acido tricarbossilico saturo della serie grassa a 25 atomi di carbonio.

Questi risultati gettano una nuova luce sulla costituzione della materia sugherosa e sul processo della suberificazione, di cui offrono così generale esempio le piante legnose.

Il sughero in base a queste ricerche va considerato come il risultato del legame intimo di una sostanza cellulosica, di derivati emicellulosici e di prodotti di ossidazione degli acidi grassi. siano essi prodotti di una blanda ossidazione come l'acido ossibeenico e l'acido ricinoleico, o prodotti di un'ossidazione più energica come l'acido policarbossilico sopradescritto.

Torino, R. Staziono Chimico-Agraria Sperimentale - Aprile 1916.

---

# Sui polimeri dell'anetolo e dell'isosafrolo

Nota di E. PUXEDDU e L. SCAFFIDI

Nell'intento di proseguire le ricerche fatte da uno di noi (¹) sui polimeri dei fenoli (e dei loro eteri) forniti di catena propenilica abbiamo preso in esame alcuni polimeri dell' anetolo e dell' isosafrolo.

Sui polimeri dell'anetolo lo studio finora fatto da diversi sperimentatori ha portato alla conoscenza di diversi prodotti che meritano di esser studiati ulteriormente.

Il primo polimero dell'anetolo è stato ottenuto da Cahours (²), facendo reagire l'essenza di anice, con acido solforico. E' l' anisoino o anetolo resinoso (³) che in seguito è stato preparato in diversi modi. Secondo Gerhardt (⁴) l'anisoino si può ottenere cristallino in forma di piccoli aghi nella evaporazione spontanea delle sue soluzioni eteree; il suo punto di fusione sarebbe al di sopra di 100°. Orndorff, Morton e Terrasse classificano senz'altro l'anisoino tra le sostanze resinose e suggeriscono un altro modo di preparazione (⁵) partendo dall'anetolo sciolto in acetone e trattando con iodio metallico.

Abbiamo voluto ripreparare l'anisoino per fissarne meglio le sue proprietà fisiche e chimiche; a questo scopo si son seguiti tre diversi metodi di preparazione:

1°) l'azione dell'acido solforico nell'anetolo;

2°) il metodo di Orndorff, Morton e Terrasse;

3°) l'azione del cloruro ferrico sublimato sulla soluzione eterea di anetolo. Abbiamo ottenuto in tutte queste prove una sostanza bianca quasi sempre amorfa ma talora cristallina che convenientemente purificata mostra il punto di fusione a 205°-210°.

Riguardo al punto di fusione è da osservare che l'anisoino preparato per azione dell'acido solforico sull'anetolo o per azione del

(¹) Gazz. Ch. it. 39. 1. 1. — id. 43. 1, 128. Rendiconti Lincei 21, serie 5a. I semestre, fasc. 2°.

(²) Ann. Chim. Phys. (3) 2, 284.

(³) Nel Beilstein sono descritti con lo stesso nome di anisoino due prodotti affatto differenti; uno corrisponde alla formola $C_{16}H_{86}O_4$ e si ottiene dall'aldeide anisica; l'altro è il polimero di cui si tratta in questa nota.

(⁴) Traité de Ch. Org. (3) 359.

(⁵) Am. Ch. Journal 19, 845.

cloruro ferrico ha sempre un punto di fusione più alto di quello ottenuto secondo Orndorff, Morton e Terrasse. La differenza è da attribuirsi a qualche impurezza che accompagna l'anisoino preparato secondo questo ultimo metodo. I caratteri di solubilità dell'anisoino nei vari solventi organici presentano qualche differenza a seconda che il polimero è preparato secondo uno o l'altro metodo. In tutti i casi però quando esso viene sciolto in etere e trattato con alcool riprecipita e si separa talvolta in una soluzione limpida talvolta in un liquido torbido che però si chiarifica abbandonando nuova quantità di polimero se viene acidificato e leggermente riscaldato. La tendenza a resinificarsi dell'anisoino è notevolmente favorita dal calore; in diverse preparazioni è stato osservato che facendo bollire la sua soluzione eterea per eliminare un po' di solvente e poi aggiungendo alcool, invece di una polvere bianca si ottiene un magma gialliccio pastoso. Nella preparazione dell'anisoino per azione dell'acido solforico sull'anetolo si ottiene un prodotto che non è completamente solubile in etere; trattandolo con questo solvente, mentre la maggior parte vi si scioglie, rimane indietro una piccola frazione che abbiamo analizzato a parte e che probabilmente è da considerarsi come un altro polimero dell'anetolo. Il suo punto di fusione è di 250°; al microscopio ha aspetto cristallino.

L'azione del bromo nell'anisoino preparato secondo Cahours (azione dell'acido solforico) ha dato un composto bromurato che fonde irregolarmente. Il contenuto in bromo corrisponde ad un miscuglio di due diversi prodotti; un monobromo anisoino e un dibromoanisoino. Ripetendo la bromurazione nelle identiche condizioni sull'anisoino ottenuto con cloruro ferrico si trova un prodotto che contiene una quantità di bromo molto più piccolo. Il comportamento col bromo a parte queste differenze da noi osservate e che d'altronde saranno controllate in seguito è notevolmente discorde da quello osservato con il cloro [1] secondo il quale si otterrebbe un composto $C_{10}H_{10}Cl_2O$ detto bicloroanisoino.

Quando si fa agire il cloruro ferrico sublimato sulla soluzione dell'anetolo in etere assoluto si osserva un notevole riscaldamento mentre precipita una polvere amrofa: l'anisoino che prende origine in questa reazione rimane disciolto nell'etere. Il composto amorfo in-

[1] Selmi. Enciclopedia di chimica. Vol. 2, 245.

solubile in etere è da considerarsi come un nuovo polimerc dell'anetolo diverso da tutti gli altri [1]. Non ostante tutti i tentativi fatti non si riesce però ad averlo assolutamente privo di sale di ferro. Ha aspetto decisamente resinoso ma non si scioglie che in pochi solventi organici. Il suo punto di fusione al di sopra di 300° e la sua insolubilità in etere bastano a distinguerlo nettamente dall'anisoino.

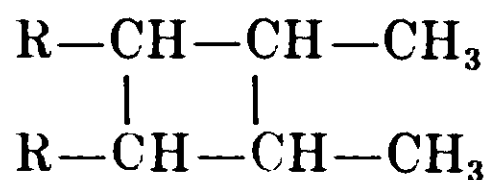
Quando vien distillato a secco fornisce tre frazioni che si rac-raccolgono separatamente; la prima passa tra 150° e 200°, la seconda tra 200° e 230° e l'ultima distilla a 233°. Nel pallone rimane un residuo nerastro e pecioso. L'ultima frazione ha lo stesso punto di ebollizione dell'anetolo; però per raffreddamento con miscuglio frigorifero non cristallizza. Delle tre frazioni in tal modo raccolte abbiamo intrapreso lo studio: intanto è da osservare che nella distillazione dell'anisoino si ottiene secondo Schlun e Kraut [2] ed anche secondo Gerhardt [3] un polimero liquido dell'anetolo, il metanetolo liquido, che ha precisamente lo stesso punto di ebollizione. Orndorff e Morton [4] lo ritengono però identico con l'anetolo.

Nella distillazione secca dei polimero resinoso insolubile in etere non si ha presenza dell'isanetolo, altro polimero liquido ottenuto nell'analogo trattamento dell'anisoino:

Il cloruro ferrico sublimato è un ottimo reagente di polimerizzazione: faceudolo agire su di una soluzione eterea di isosafrolo e sottoponendo questa all'azione di una corrente di acido cloridrico secco per alcune ore si ottiene un polimero dell'isosafrolo già studiato da uno di noi [5] e diverso da quello preparato da Angeli e Mole [6]. Ai due polimeri si può ascrivere formola dimera: del polimero ottenuto per azione del cloruro ferrico sublimato abbiamo determinato il peso molecolare col metodo crioscopico ed i valori trovati si accordano bene con una formola $C_{20}H_{24}O_4$.

(1) Gazz. Chim. it. 43. I, 128.
(2) Jahrb. 1863. 552.
(3) L. c.
(4) Am. Chem. Journ. 23, 181, 208.
(5) Gazz. Chim. it. 43, 1, 131.
(6) id. id. 14, 2. 127.

Per le considerazioni svolte da uno di noi in altro lavoro a questi polimeri spetta la costituzione tetrametilenica:

$$\begin{array}{l} R-CH-CH-CH_3 \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ R-CH-CH-CH_3 \end{array}$$

## PARTE SPERIMENTALE

### Anisoino.

(Secondo Cahours).

Come è stato già detto nella prima parte della nota questo polimero dell'anetolo è stato da noi preparato in tre modi differenti.

Seguendo le indicazioni di Cahours ([1]) si è fatto gocciolare da una buretta acido solforico concentrato su gr. 10 di anetolo purissimo. Questo si colora immediatamente in rosso indurendosi: l'aggiunta dell'acido viene continuata fino a completo indurimento della massa reagente. Lavando poi con acqua e successivamente con alcool il prodotto della reazione polverizzato si ottengono dopo essiccamento all'aria gr. 10 di polimero grezzo. Questo viene sciolto in etere e riprecipitato con alcool; in questo modo ripetendo quattro o cinque volte il trattamento, si purifica la sostanza. Il polimero grezzo non è però tutto solubile in etere; una piccola porzione vi è anzi assolutamente insolubile e l'abbiamo analizzata a parte.

*Parte solubile in etere.* — E' l'anisoino: una sostanza bianca, spesso amorfa e qualche volta di aspetto cristallino. Il punto di fusione determinato in diverse preparazioni sale fino a 205-210°.

I diversi sperimentatori che l'hanno preparato danno diversi punti di fusione molto indeterminati: alcuni, come Gerhart ([2]) lo indicano semplicemente come fusibile al disopra di 100°, altri lo descrivono fondento a 145°.

L'anisoino è solubilissimo in benzolo anche a freddo: si scioglie bene anche in etere acetico, acetone ed etere etilico, specialmente a caldo. In alcool etilico e metilico non si scioglie. Con acido cloridrico non dà nessuna reazione nè si scioglie; con acido nitrico concentrato reagisce vivamente; con gli alcali non si scioglie.

([1]) L. c.

([2]) L. c.

L'anisoino di aspetto cristallino si ottiene evaporando lentamente le sue soluzioni eteree. A noi è riuscito ottenerlo sotto questa forma precipitandolo con alcool leggermente acidificato con acido solforico dalla sua soluzione in etere. Ha lo stesso punto di fusione dell'anisoino amorfo.

*Parte insolubile in etere.* — Si presenta come una polvere giallastra di aspetto cristallino e con un punto di fusione di circa 250°. Sembra un polimero dell'anetolo come risulta dalle seguenti analisi:

Sostanza gr. 0,2142 $CO_2$ 0,6331 $H_2O$ 0,1641.

| Calcolato °/₀ p. $C_{10}H_{12}O$ | | Trovato °/₀ |
|---|---|---|
| C | 81,0 | C 80,6 |
| H | 8,1 | H 8,6 |

E' insolubile oltre che nell'etere, anche nell'alcool e nell'acetone; si scioglie nel benzolo dal quale si può precipitare come una polvere bianca giallastra.

### Anisoino

(Secondo Orndorff, Murton e Terrasse).

Grammi 10 di anetolo si sciolgono in una piccola quantità di acetone; alla soluzione si aggiungono gr. 10 di jodio sublimato a piccole dosi; si riscalda leggermente e poi si aggiunge polvere di zinco lino a scolorare quasi completamente il liquido. Questo filtrato viene precipitato con alcool.

L'anisoino preparato in tal modo è bianchissimo, amorfo. Il punto di fusione però per quante purificazioni si facciano oon arriva a superare i 185°. I caratteri di solubilità non sono molto diversi dall'anisoino ottenuto col metodo di Cahours; tuttavia abbiamo notato che non tutto l'anisoino si scioglie in etere; una piccola frazione vi è insolubile e dal suo punto di fusione oltre che dal suo aspetto si può ritenere identico alla polvere giallasfra insolubile in etere ottenuta nel trattamento di Cahours. Abbiamo anche osservafo che precipitando frazionatamente l'anisoino dalla sua soluzione acetonica, si ottengono dei precipitati di anisoino che mostrano in etere un diverso grado di solubilità e precisamente le ultime frazioni raccolte si sciolgono con estrema facilità anche in etere freddo allo stesso tempo

che mostrano un punto di fusione più basso delle prime frazioni raccolte. Finora non possiamo affermare che si tratti di un miscuglio di prodotti diversi.

### Azione del cloruro ferrico sull'anetolo.

Gr. 20 di anetolo si sciolgono in 100 cc. di etere anidro gr. 5 di cloruro ferrico subblimato sciolto in 50 cc. di etere anidro si aggiungono a poco a poco alla prima soluzione. Si osserva subito un notevole innalzamento della temperatura e quasi immediatamente si precipita una sostanza biancastra. Abbiamo lasciato reagire il miscuglio per un paio d'oro e poi abbiamo raccolto in un filtro il precipitato che è stato lavato accuratamente. Di questo prodotto diremo più avanti.

Il liquido filtrato, per aggiunta di alcool precipita abbondantemente una sostanza bianca amorfa. Credevamo da principio che si trattasse di un prodotto diverso dall'anisoino, ma le sue proprietà hanno dimostrato che eravamo in errore. E' stato purificato nel solito modo; l'abbiamo inoltre sciolto in acido acetico e si è deposto dalla soluzione sempre amorfo e con punto di fusione a 210°.

Analisi:

Sostanza gr. 0,2026; $CO_2$ = gr. 0,5969; $H_2O$ gr. 0,1658.

Calcolato per $C_{10}H_{12}O$: C 81,0; H 8,1.

Trovato %  » 81,2; » 8,1.

La parte che è insolubile in etere e che precipita per aggiunta della soluzione di cloruro ferrico costituisce senza dubbio un polimero dell'anetolo [1] diverso dall'anisoino. Esso è una polvere bianca impura di sale di ferro lavata ripetutamente con acqua acidulata e poi con alcool perde l'impurezza ma non completamente. Anche se dopo queste purificazioni viene sciolto in benzolo e riprecipitato con etere contiene sempre piccole quantità di ferro.

Un'analisi di questo ci ha dato il seguente risultato: gr. 1,0002 di sostanza forniscono gr. 0,0025 di $Fe_2O_3$.

Le percentuali del C e dell'H del prodotto sono più basse del calcolato: oltre l'analisi già nota [2] ne abbiamo altre due.

(1) Gazz. Chim. Ital. 43 - I - 128.
(2) Gazz. Chim. Ital. 43 - 1 - 128.

Sostanza gr. 0,3515 $CO_2$ gr. 1,0220; $H_2O$ gr. 0,2588

» » 0,3620 $CO_2$ gr. 1,0455; $H_2O$ gr. 0,2700

Calcolato per $C_{10}H_{12}O$: C 81,0; H 9,1

Trovato %: C 79,14, 78,72; H 8,1, 8,2.

Il punto di fusione è al di sopra di 300°. E' insolubile in etere, in alcool e in acetone; si scioglie in benzolo e cloroformio. Non reagisce con gli idrati nè con gli acidi diluiti; con permanganato non si ossida. Non cristallizza da nessun solvente. Al microscopio appare completamente amorfo. Quando viene distillato a secco si raccolgono tre differenti frazioni: una tra 150°-200°, la secondo tra 200°-230° e la terza a 233° che hanno un differente indice di rifrazione e che stiano analizzando. L'ultima frazione odora fortemente di anetolo; siccome ha anche lo stesso punto di ebollizione dell'anetolo abbia tentato di farla cristallizzare da un miscuglio frigorifero ma inutilmente.

### Azione del bromo sull'anisoino.

Gr: 4 di anisoino (preparato col metodo Cahours) accuratamente pur ficato si sciolgono in etere assoluto e vengono trattati con egual peso di bromo in una boccetta immersa in un miscuglio di ghiaccio e sale. Il bromo si aggiunge goccia a goccia: il liquido si colora subito in giallo. Facendo evaporare la maggior parte dell'etere e si depone un residuo solido rossastro che non cristallizza da nessun solvente. L'abbiamo purificato sciogliendolo in etere acetico e riprecipitandolo con etere di petrolio o con alcool etilico.

Determinazione di bromo:

Sostanza gr: 0.4792 . . cc. 15,6 $AgNO_3$

» gr: 0,2501 . . cc. 7,50 »

» gr: 0,4077 . . cc. 13,2 »

La quantità di argento contenuta in uu centimetro cubico della soluzione del sale di argento è gr. 0,01082.

Calcolat %: Br: p. $C_{20}H_{22}Br_2O_2$ 35,23, p. $C_{20}H_{23}BrO_2$ 21,3.

Trovato %; 26,08. 24,03, 26,12.

La quantità di bromo trovata potrebbe far pensare a un miscuglio di due composti: per un composto monobromurato si trova una percentuale di bromo di 21,3 e per un composto di bromurato 35,23.

Il composto è solubile in etere, benzolo, etere acetico. Da queste soluzioni vien precipitato con altri solventi il punto di fusioue determinato su diversi campioni non è ben determinato: a 200° imbrunisce, a 230° diventa vischioso e fonde lentamente. Abbiamo anche fatto agire il bromo sull'anisoino preparato per azione del cloruro ferrico: le analisi eseguite danno risultati del tutto sconcordati con il composto bromurato dianzi descritto.

Altre determinazioni sono necessarie per stabitire se si tratta di un prodotto diverso da quello precedentemete descritto.

### Azione del cloruro ferrico sull'isosafrolo.

Gr: 50 di isosafrolo si sciolgono, in etere assoluto con aggiuuta di gr. 5 di cloruro ferrico sublimato: nella soluzione si fa passare una corrente di acido cloridrico secco. Dopo alcune ore comincia a separarsi una sostanza bianca cristallina che si può purificare per ripetute cristallizzazioni dall'etere di petrolio. E' questo il polimero dell'isosafrolo già descritto da uno di noi ([1]) e che fonde a 92°.

Di questo polimero abbiamo determinato il peso molecolare col metodo crioscopico:

| C | A | PM |
|---|---|---|
| 1,171 | 0,20 | 298,6 |
| 5,088 | 0,83 | 312,6 |
| 6.287 | 1.02 | 314,3 |
| 7,166 | 1.18 | 309,4 |

Le determinazioni furono eseguite in soluzione benzolica: fu presa per costante 51.

Il valore calcolato per un dimero dell'anetolo è 324.

Cagliari — Istituto di Chimica Generale.

([1]) Gazz. Chim. it. 43 - 1 - 128.

## Sulla costituzione e sulle isomerie stereochimiche dei polimeri dei fenoli con catena propenilica

### Nota di E. PUXEDDU ed E. MARICA.

La conoscenza di diversi polimeri di fenoli muniti di catena propenilica, $-CH{=}CH{-}CH_3$, fa sorgere la questione sul modo migliore di interpretarne la costituzione.

Fin'ora le ipotesi che si sono fatte al riguardo sono quelle prese in considerazione dal Tiemann [1] a proposito del diisoeugenolo.

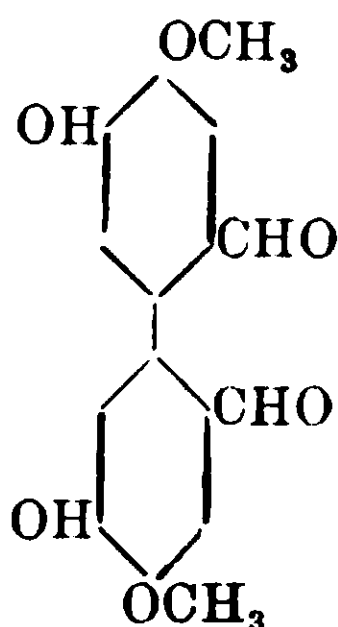
Una è l'ipotesi che tende ad individuare nei polimeri un anello tetrametilenico ricollegandoli al tipo degli acidi truxilici di Liebermann [2]; l'altra prende in esame una costituzione deidrica in modo da ricongiungere i polimeri al tipo della deidrovanillina.

Cominciamo a discutere la seconda ipotesi.

Perchè una costituzione deidrica sia applicabile ai polimeri, bisogna ammettere che due atomi di idrogeno liberandosi dai due nuclei aromatici che si riuniscono per formare un composto difenilico vadano a saturare il doppio legame di una delle catene propeniliche non sature.

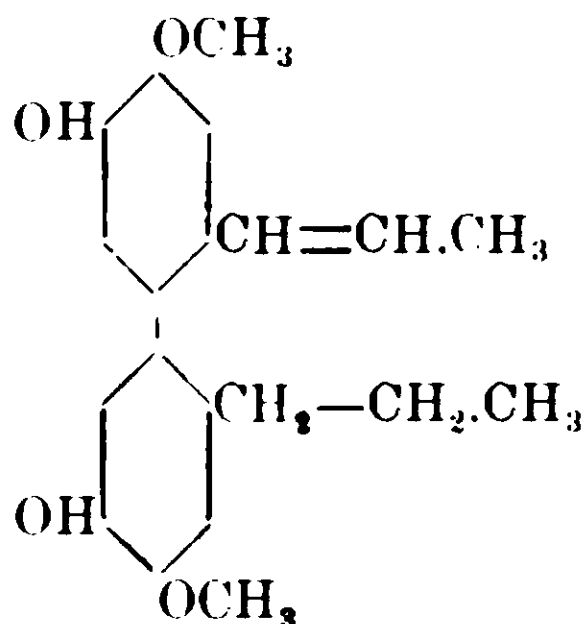
La posizione vera in cui avviene il legamento dei due residui della vanillina nella sintesi della deidrovanillina non si conosce; quindi sono possibili molti isomeri.

Prendiamone in esame uno:

```
       OCH3
      /\
   OH|  |
     |  |CHO
      \/
      |
      /\
     |  |CHO
   OH|  |
      \/
      OCH3
```

È questo evidentemente un prodotto di ossidazione con due atomi di idrogeno di meno rispetto a due molecole di vanillina; per

(1) Berichte. 24, pag. 2876.
(2) Id.

il diisoeugenolo se si volesse scrivere la formola difenilica corrispondente, mettendo al posto della funzione aldeidica la catena non satura, si avrebbe:

$$
\begin{array}{c}
\text{OCH}_3 \\
\text{OH}\langle\text{C}_6\text{H}\rangle\text{CH}{=}\text{CH.CH}_3 \\
| \\
\text{OH}\langle\text{C}_6\text{H}\rangle\text{CH}_2{-}\text{CH}_2\text{.CH}_3 \\
\text{OCH}_3
\end{array}
$$

Intanto è da notare come una emigrazione di due atomi di idrogeno da due radicali aromatici verso un doppio legame posto in una catena laterale non satura sia non solo senza precedenti ma anche enormemente improbabile.

Una tale costituzione difenilica se fosse possibile, darebbe luogo a un numero più o meno grande di isomeri. Nel caso in cui si partisse da un fenolo a catena propenilica completamente sostituito nei suoi atomi di carbonio del nucleo non si potrebbe avere il polimero a meno che non si ammettesse che invece dell'idrogeno emigrasse un paio di radicali sostituenti.

Ma l'ipotesi di una configurazione deidrica per i polimeri dei fenoli a catena propenilica non è compatibile col loro comportamento chimico.

I polimeri in questione sono quasi sempre dei composti ben definiti nelle loro proprietà fisiche e chimiche: in genere sono prodotti solidi, cristallini, bianchi, facilmente solubili nei solventi organici. Attualmente se ne conosce un numero ristretto: generalmente da ogni fenolo (o etere fenolico) fornito di catena propenilica derivano uno o due polimeri: fa eccezione l'anetolo che dà luogo a sei polimeri differenti: quattro solidi e due liquidi.

E' nota la facilità con cui i fenoli forniti di catena propenilica ed i loro eteri danno derivati di addizione quando vengono fatti reagire col bromo. Tal reazione è conforme alla presenza del doppio legame nella catena laterale non satura. Il diisoeugenolo sciolto in etere

anidro dà con bromo il dibromuro del monobromo isoeugenolo (1): il metil e l'etilisoeugenolo danno quando vengono bromurati dei bromuri ben cristallizzati (2); l'anetolo sottoposto allo stesso trattamento fornisce un olio bruno che cristallizza in aghi bianchi (3); l'isosafrolo si comporta analogamente (4).

Il comportamento col bromo dei polimeri che si sono ottenuti da questi composti è ben diverso.

Sul diisoeugenolo il bromo agisce svolgendo acido bromidrico e dando luogo a un composto che è probabilmente un composto bisostituito (5); il dietildiisoeugenolo dà parimenti un prodotto di sostituzione (6).

L'azione del bromo sul polimero dell'isosafrolo preparato da Angeli e Mole (7) non ha dato risultati definitivi così pure un altro polimero dello stesso isosafrolo studiato da uno di noi, e che reagisce col bromo con svolgimento di acido bromidrico, è vishioso; tanto per l'uno quanto per l'altro è ad ogni modo assolutamente da escludersi che si tratti di prodotti di addizione.

Analogamente si comportano i polimero dell'anetolo di cui abbiamo intrapreso lo studio.

In base a questi fatti sperimentali è dunque da ritenersi che nei polimeri presi in esame nella nostra nota non esistano doppi legami liberi.

Anche gli agenti di ossidazione che agiscono in modo così preciso e dimostrativo sull'isoeugenolo (8), sull'anetolo (9) e sull'isosafrolo (10) e in altri composti analoghi trasformandone il gruppo propenilico in gruppo aldeidico non reagiscono affatto o reagiscono in modo debolissimo sui polimeri in questione quando le loro funzioni fenoliche siano eterificate.

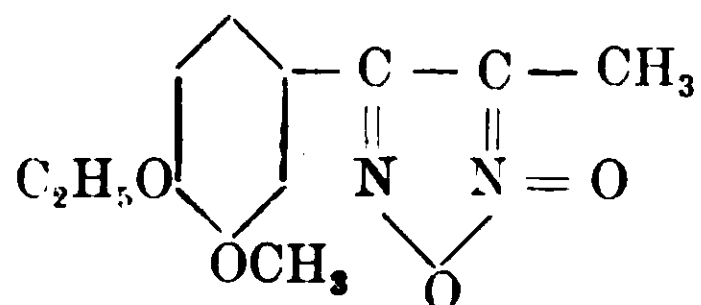
(1) Berichte, 28, pag 2088.
(2) loc. cit.
(3) Berichte, 2, pag. 371.
(4) Id. 28, pag. 2719.
(5) Gazz. Chim. Ital. 39 — pag. 209.
(6) Rendiconti dei Lincei, 21, serie 5.
(7) Gazz. Chim. Ital. 24-2, eag. 127.
(8) Id. id. 43-1, pag. 188.
(9) Berichte, 28, pag. 2088.
(10) C. R., 81-97: id. 86-989.

E' questa una prova che conferma l'inesistenza nella loro molecola di una catena laterale non satura.

Certamente se in questi polimeri fosse presente una catena laterale non satura, gli agenti ossidanti la dovrebbero rivelare.

Un altro fatto degno di speciale rilievo si può invocare per combattere la costituzione difenilica dei polimeri in questione: quando si fa reagire l'acido nitroso sull'anetolo, sull'isapiolo, ecc. (1), prende origine un composto al quale è stata attribuita la costituzione di un perossido e più recentemente di un ossifurazano (2).

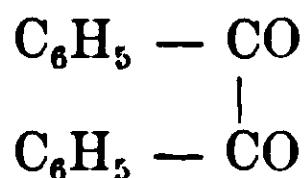
Nel caso dell'etilisoeugenolo (3) si ha:

$$C_2H_5O(OCH_3)C_6H_3 - C(=N-O-)-C(=N(=O)-)-CH_3$$

Questa bella reazione che ha luogo con i fenoli forniti di catena propenilica con formazione di sostanze ben cristallizzate che per riduzione danno luogo a delle diossime, non avviene affatto con i polimeri degli stessi fenoli e uno di noi l'ha dimostrato nello studio fatto del diisoeugenolo (4).

Riassumando la critica fin'ora esposta intorno a una possibile costituzione difenilica dei polimeri in esame, possiamo dire che mentre la costituzione difenilica farebbe prevedere fra i polimeri un numero variabile di isomeri essa non dà ragione del comportamento chimico dei polimeri stessi.

Tutto al contrario avviene se si interpreta la loro costituzione alla stregua di una sintesi tetrametilenica, come è stato ammesso da Liebermann per gli acidi truxilici.

Cominciamo con l'osservare che negli acidi truxilici la presenza dell'anello tetrametilenico è assai probabile poichè nell'ossidazione dell'acido β.truxilico (5) ha origine il benzile:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CO \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - CO \end{array}$$

(1) Gazz. chim. ital.. 43 (1), 445-498. Id.. 23 (2), 165. Id., 24 (2), 1.
(2) Liebig Ann., 358, 36.
(3) Gazz. chim ital., 43 (1), 134.
(4) Rend. Acc. Lincei, 21, serie V, 1° sem., fasc. 1°. pag. 42.
(5) Berichte. 22, 2255; idem., 26, 834.

I vari acidi truxilici eterificati hanno dato col metodo crioscopico dei valori di pesi molecolari corrispondenti a molecole dimere ([1]).

Per i polimeri che sono oggetto della nostra nota le prove dirette di ossidazione non hanno dato fin'ora risultati soddisfacenti: è del resto da osservare che simili tentativi oltre presentare difficoltà non lievi per la resistenza all'ossidazione offerta dai polimeri, difficilmente potranno anche nel caso che si superino tali intrinsehe difficoltà, apportare un decisivo contributo alla decisione del problema della costituzione dei polimeri.

Piuttosto l'ipotesi della presenza del nucleo tetrametilenico nei polimeri dei fenoli e loro derivati con catena laterale non satura avanzata da Tiemann e accolta per altri polimeri, per esempio dal Ciamician e Silber per il polimero dello stilbene ([2]) dà completamente ragione del comportamento chimico dei polimeri stessi.

Abbiamo già osservato in precedenza che in questi polimeri non si hanno reazioni caratterizzanti il doppio legame; l'azione del bromo non dà prodotti di addizione, ma soltanto di sostituzione; il permanganato non dà prodotti di ossidazione.

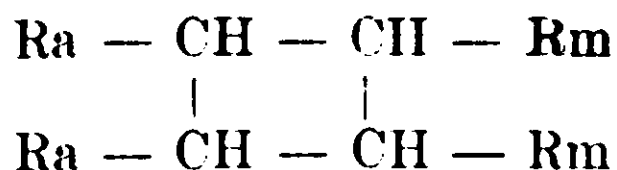
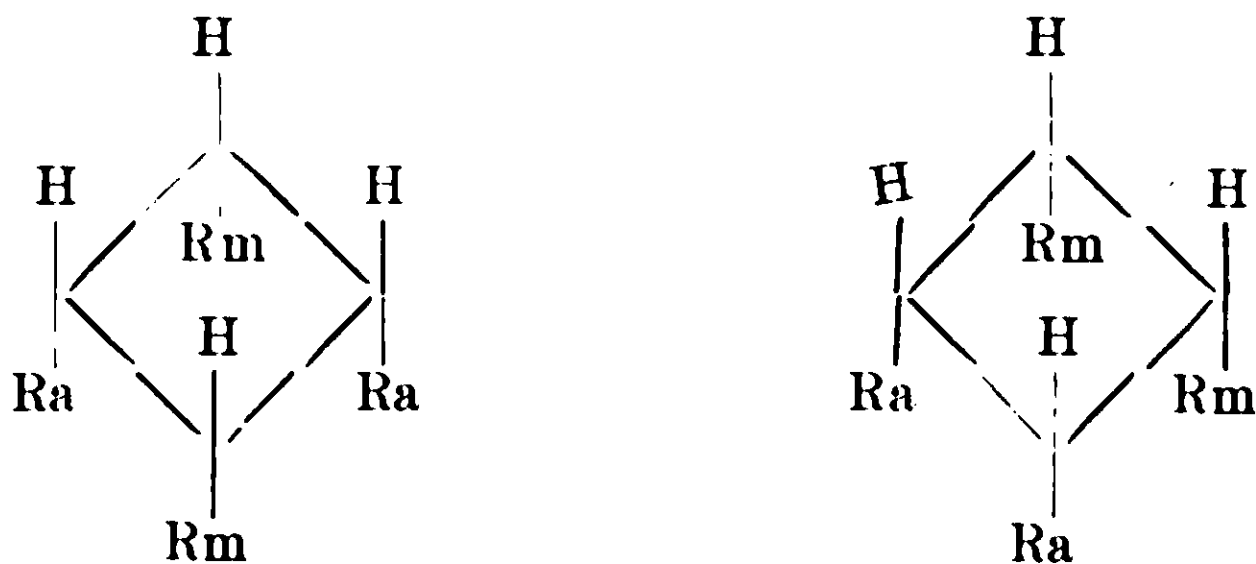
Questi fatti sono tanto più notevoli in quanto (come osservammo più avanti) i fenoli e i loro eteri, da cui i polimeri provengono si comportano nelle reazioni in questione in modo assolutamente caratteristico.

Altrettanto dicasi della bella reazione applicata da Angeli e Mole all'isapiolo, all'anetolo, ecc. ([3]).

È dunque da escludersi che nei polimeri permanga un doppio legame ed allora l'ipotesi della costituzione tetrametilenica si presenta come la più probabile, perchè le stesse ragioni che ci hanno spinto a non accettare la costituzione difenilica ci incoraggiano ad accogliere la costituzione tetrametilenica.

Secondo quest'ultima ipotesi rappresenteremo con Ra il radicale aromatico comunque costituito, con Rm il metile potremo così scrivere la formola di uno qualsiasi dei polimeri in parola nel modo seguente:

([1]) Berichte, 22, 2242-2243.
([2]) Gazz. chim. ital., 34 (2), 143.
([3]) Gazz. chim. ital., 22 (2), 445.

$$\begin{array}{l} Ra - CH - CH - Rm \\ \quad\;\;\; | \qquad\;\;\; | \\ Ra - CH - CH - Rm \end{array}$$

Per la discussione dei possibili casi di isomeria, bisognerà distinguere due casi principali: o ammettere che i quattro atomi di idrogeno si trovino tutti al disopra o al disotto dell'anello dei quattro atomi di carbonio e gli altri quattro radicali rispettivamente al disotto a al disopra ed allora si hanno due isomeri soltanto a seconda che i due Ra e i due Rm sono in posizione orto o in posizione para; oppure ammettere che siano possibili tutte le posizioni dei vari sostituenti attorno al nucleo tetrametilenico e allora si possono avere undici isomeri come ha trovato Liebermann per gli acidi truxilici. Nel primo caso si avrebbero quindi le due configurazioni seguenti:

Nessuna ragione d'ordine teorico può giustificare l'ipotesi che i quattro atomi di idrogeno debbano giacere tutti da una stessa parte del piano formato dall'anello dei quattro atomi di carbonio; la possibilità in tal caso di due soli isomeri troverebbe appoggio nel fatto che la maggior parte dei polimeri si conoscono solo in una sola forma o in due. A questo modo di vedere si avvicinano Orndorff e Morton (¹) i quali in uno studio sui polimeri dell'anetolo hanno tra l'altro dimostrato che il metanetolo liquido è identico con l'anetolo. Gli stessi in collaborazione con Terrasse (²) attribuiscono al metanetolo solido e all'isanetolo liquido costituzione tetrametilenica mentre classificano l'anisoino come polimero amorfo. Ora però a noi pare che i fenomeni di polirizzazione a cui dà luogo l'anetolo, siano molto complicati e non bene definiti: si conoscono infatti sei polimeri: il

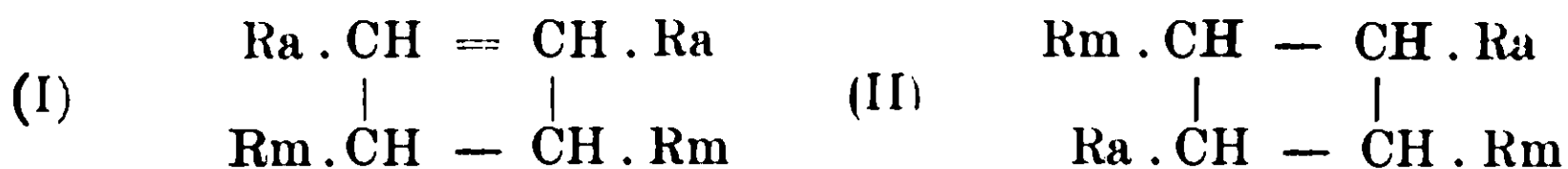
(¹) Am. Chem, Iournal 23-181, 202.
(²) » » » 19, 845.

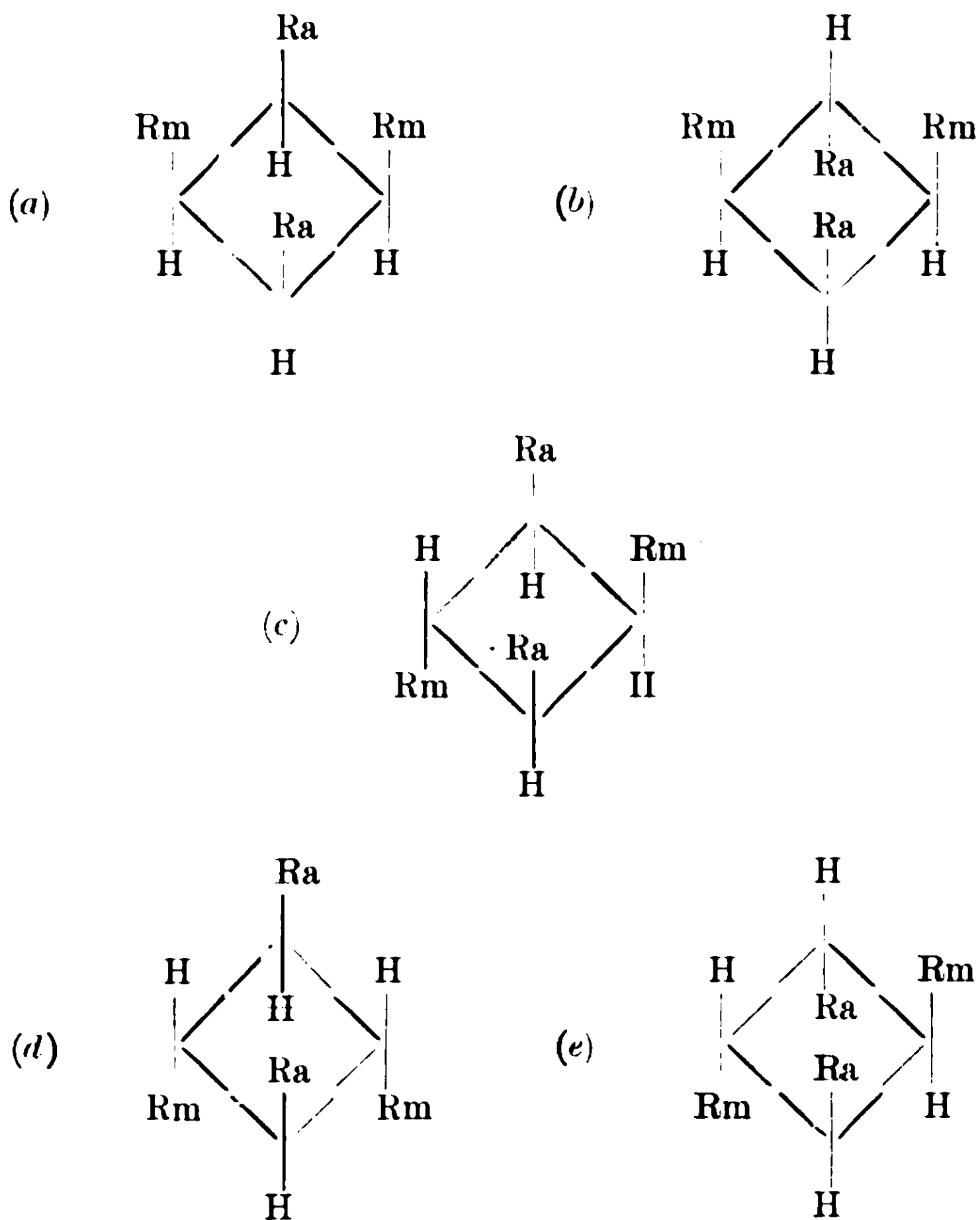
metanetolo solido di Gerhardt [1] studiato successivamente da Pierrenoud [2] da Grimaux [3]; il metanetolo liquido preparato in vari modi [4] ma che secondo Orndorff e Morton [5] sarebbe identico all'anetolo; l'anisoino studiato da Cahours [6] e da altri; il fotoanetolo di Varda [7] ed infine un ultimo polimero amorfo insolubile in etere è stato recentemente ottenuto da uno di noi [8]. Ci troviamo di fronte ad una serie di fatti sperimentali i quali sono in contrasto con l'ipotesi dell'aggruppamento di quattro atomi di H in un unico piano e da una stessa parte dell'anello dei quattro atomi di carbonio poichè come abbiamo detto più sopra una tale configurazione rende possibile soltanto due isomeri. Quindi nè considerazioni di ordine teorico nè considerazioni di ordine sperimentale suffragano tale modo di vedere. E' d'altra parte da tener presente ehe nello stabilire il numero dei possibili isomeri i fatti sperimantali valgono fino ad un certo punto: il numero degli isomeri truxilici trovato da Liebermann, per citare un esempio confacente alla nostra discussione, è ben lungi dal corrispondere a quello previsto dalla teoria. Estendendo ai polimeri dei fenoli l'ipotesi avanzata da Liebermann negli acidi truxilici dovremo quindi prevedere per questi polimeri undici isomeri [9]. Liebermann ha sviluppato questi casi di isomeria stereochimica facendo variare in tutti i modi la posizione dei gruppi sostituiti intorno all'anello tetragonale: egli distingue gli atomi di H quando sono tutti in *cis* o due in cis e due in trans e infine uno in cis e tre in trans. Abbiamo voluto costruire con modelli meccanici gli stereoisomeri per i polimeri presi in considerazione in questa nota e ne abbiamo trovati undici, conformemente alla teoria di Liebermann; è da conservare però che quattro di essi (e non tre come il Liebermenn ritiene) ammettono immagine speculare. Partendo dalla formola tetrametilenica dove indichiamo con H, Ra, Rm rispettivamente i

(1) Traitè de Ch. Org. 8, 359.
(2) Ann. Chem. 187, 68.
(3) Bull. Soc. Chim. (3). 15, 778.
(4) Jahrher, 1863, 552 e Traitè de Chem. Org. di Gerhardt citato più avanti.
(5) l. c.
(6) Ann. Ch. Phys. (3) 2, 284.
(7) Gazz. Chim. it. 21, 187.
(8) id. id., 43 (1) 132.
(9) Berichte, 28, 2516.

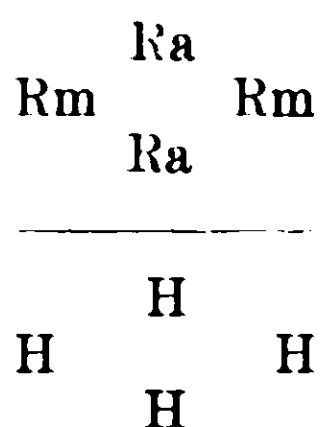
gruppi sostituenti H. radicale aromatico e metile abbiamo due schemi possibili secondo che due Ra (o due Rm) sono in orto o in para

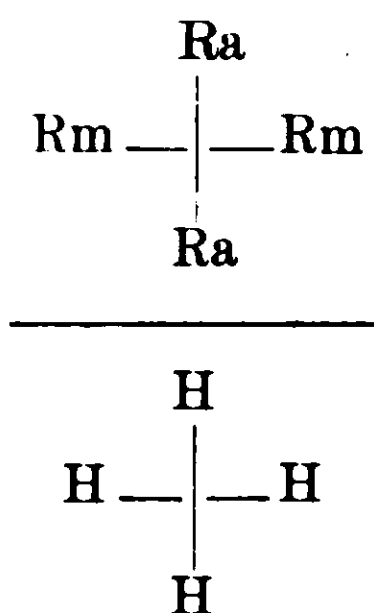
(I)
Ra . CH = CH . Ra
|            |
Rm . CH — CH . Rm

(II)
Rm . CH — CH . Ra
|            |
Ra . CH — CH . Rm

Da queste due configurazioni principali si possono svolgere tutte le altre; dalla prima dove esistono quattro atomi di C asimmetrico e mancano piani di simmetria derivano sei isomeri dei quali quattro ammettono immagine speculare; dalla seconda sprovista di C. asimmetrico e con due piani di simmetria derivano cinque isomeri. Gli schemi derivanti dalla (1) sono stati già sviluppati per il caso degli acidi trassilici dal Van't Hoff ed è inutile ripeterli qui.

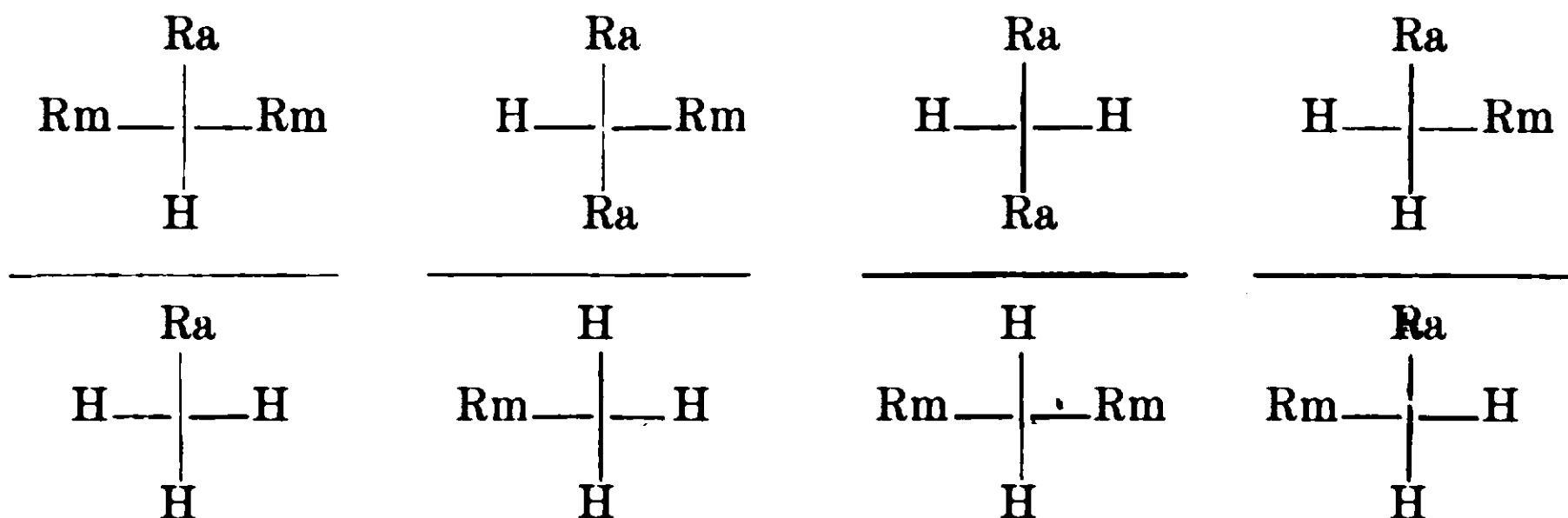
I cinque isomeri derivanti dalla (II) si possono analogamente agli altri rappresentare nel modo seguente:

Questi schemi si possono proiettare in un piano.

Supponiamo di osservarli lungo una diagonale dell'anello tetrametilenico: se in un piano perpendicolare a questo anello ribaltiamo il piano passante per i quattro radicali giacenti al di sopra dell'anello e in senso opposto ribaltiamo il piano contenente gli altri quattro radicali giacenti al disotto avremo una figura di proiezione per lo schema (a) come la seguente:

```
       Ra
Rm           Rm
       Ra
 ──────────────
        H
 H            H
        H
```

Unendo mediante segmenti i radicali posti diagonalmente schema si modifica :

```
        Ra
        |
 Rm ——|—— Rm
        |
        Ra
 ──────────────
        H
        |
  H ——|—— H
        |
        H
```

Il segmento compreso fra le due croci rappresenta l'intersezione del piano costituito dall'anello tetrametilenico (che non viene ribaltato) col piano di proiezione.

Gli schemi (b), (c), (d), (e) si rappresenteranno analogamente con le seguenti figure.

```
      Ra                Ra                Ra                Ra
      |                 |                 |                 |
Rm ——|—— Rm       H ——|—— Rm        H ——|—— H         H ——|—— Rm
      |                 |                 |                 |
      H                 Ra                Ra                H
──────────────    ──────────────    ──────────────    ──────────────
      Ra                H                 H                 Ra
      |                 |                 |                 |
 H ——|—— H        Rm ——|—— H        Rm ——|—— Rm       Rm ——|—— H
      |                 |                 |                 |
      H                 H                 H                 H
```

Anche le altre formole corrispondenti agli stereoisomeri derivanti dalla configurazione II (vedi avanti) si possono evidentemente rappresentare con formole piane.

La costituzione tetrametilenica e le conseguenti isomerie stereochimiche, debbono valere non solo per i polimeri presi in esame in questa nota ma anche per tutti gli altri polimeri che prendano origine dalla saldatura di due catene non sature.

Cagliari. Istituto di Chimica Generale.

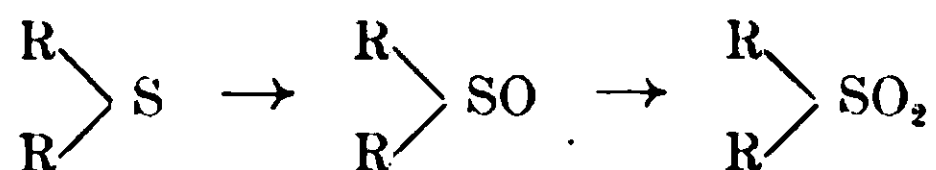
---

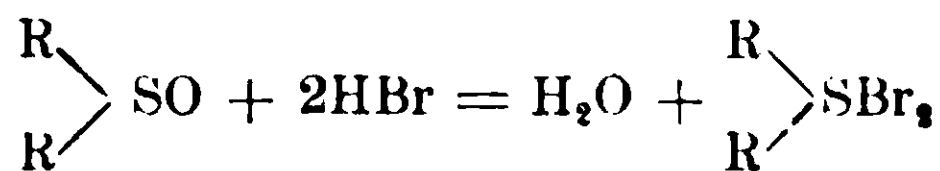
## Sulle proprietà basiche dei solfossidi.

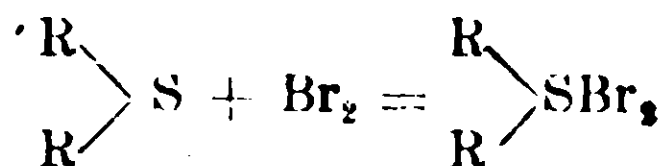
Nota di CESARE FINZI.

(Giunta il 21 luglio 1916).

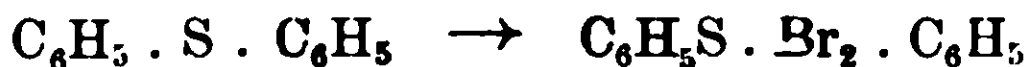
I solfuri organici come è noto si lasciano facilmente ossidare in due diversi gradi di ossidazione a solfossidi e a solfoni:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>S \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>SO \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>SO_2$$

E' per la prima classe di questi composti che specialmente in questi ultimi tempi, fu messa in rilievo una serie di proprietà che tendono a far considerare i solfossidi come composti aventi natura e comportamento basico. I fatti che hanno maggiormente contribuito a prendere in considerazione il comportamento basico di questi solfossidi sono specialmente quelli di salificazione: è noto ora un buon numero di solfossidi i quali trattati in solventi anidri con HBr o con HI gassoso e secco, formano i corrispondenti bromuri e ioduri, con eliminazione d'acqua:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>SO + 2HBr = H_2O + \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>SBr_2$$

Questi sali si ottengono anche con maggior facilità, per azione degli stessi alogeni sui solfuri:

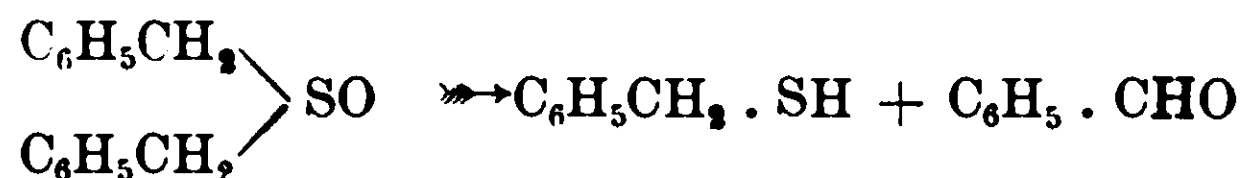
$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>S + Br_2 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>SBr_2$$

Essi si decompongono con l'acqua per rigenerare quasi sempre il solfossido; altre volte invece si dissociano semplicemente formando il solfuro corrispondente.

I solfossidi che possono formare quegli alogenuri contengono sempre lo zolfo legato ad un gruppo metilico o metilenico; ma dopo che Friess e Vogt [1] per azione del bromo sul solfuro di fenile ottennero il bromuro corrispondente:

$$C_6H_5 . S . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5S . Br_2 . C_6H_5$$

non si può affermare come Fromm e Raiziss [2] che sono soltanto i solfossidi che hanno lo zolfo legato a un gruppo metilico o metilenico, quelli che hanno la capacità di salificarsi.

L'azione dell'acido cloridrico sui solfossidi si differenzia da quella degli altri due idracidi: sino a pochi anni or sono si erano osservate per azione dell'acido cloridrico, soltanto reazioni di decomposizione dei solfossidi: il modo con cui viene ora spiegato il meccanismo di queste decomposizioni, porta un nuovo contributo alla natura basica dei solfossidi.

Le prime osservazioni su queste reazioni di decomposizione furono osservate da Smythe [3], il quale trovò che facendo agire l'HCl sul benzilsolfossido, questi si decompone in diversi prodotti tra i quali trovansi costantemente mercaptano benzilico e aldeide benzoica:

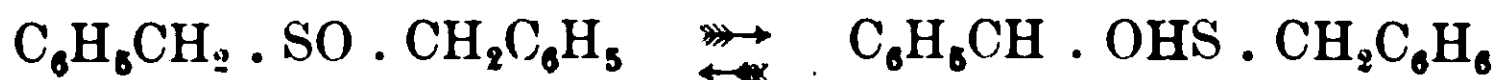
$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\right\rangle SO \rightarrow C_6H_5CH_2 . SH + C_6H_5 . CHO$$

Pummerer [4] ha constatato una analoga decomposizione per l'acido fenilsolfossiacetico, il quale per azione dell'acido cloridrico si decompone abbastanza nettamente in tiofenolo e acido gliossilico:

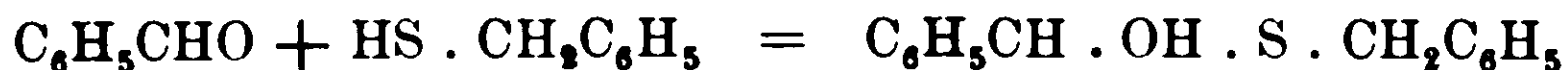
$$C_6H_5 . SO . CH_2COOH \rightarrow C_6H_5SH + CHO . COOH$$

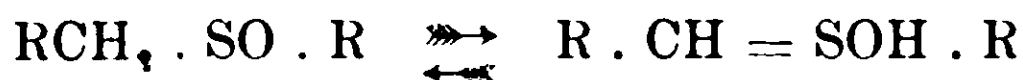
In queste decomposizioni si osserva questo fatto sostanziale: la migrazione al carbonio dell'atomo di ossigeno che nei solfossidi è evidentemente legato allo zolfo, migrazione che può ricordare quella che si compie nelle ossime mediante le trasposizioni di Beckmann.

(1) Ann. d. Chem., 331, pag. 337.
(2) Ann. d. Chem., 374, pag. 91.
(3) Chem. Zentr., 1909, I, pag. 1650.
(4) Beri. Ber., 42, pag. 2282.

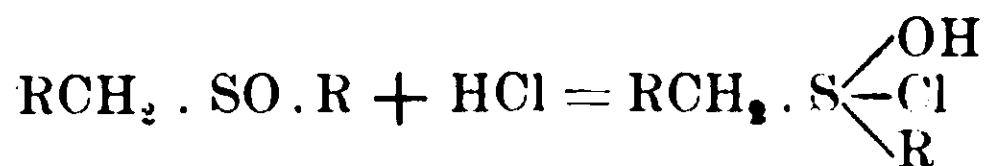
Per spiegare il meccanismo di queste trasposizioni Smyte ammise trattarsi di una tautomeria che si esplichi in questo senso:

$$C_6H_5CH_2 . SO . CH_2C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5CH . OHS . CH_2C_6H_5$$

Ma questa ipotesi risultò senza dubbio erronea dopo che Fromm e Erfurt [1] constatarono che l'α-ossibenzilsolfuro ottenuto per azione dell'aldeide benzoica sul mercaptano benzilico

$$C_6H_5CHO + HS . CH_2C_6H_5 = C_6H_5CH . OH . S . CH_2C_6H_5$$

non è affatto identico con il benzilsolfossido, nè può in alcun modo trasformarsi in quest'ultimo. Questi autori sono invèce del parere di Pummerer, il quale basandosi sui prodotti ottenuti facendo agire l'HCl in varie condizioni sull'acido fenilsolfossiacetico, ammette che la forma tautomera secondo la quale i solfossidi possono reagire avvenga in questo senso:

$$RCH_2 . SO . R \rightleftarrows R . CH = SOH . R$$

e dipenda quindi dalla trasposizione di un atomo d'idrogeno dal carbonio allo zolfo. Questa forma di tautomeria per la quale occorre quindi sia vicino allo zolfo un atomo d'idrogeno mobile, sarebbe in rapporto con la natura basica dei solfossidi.

Ma oltre che operare delle reazioni di decomposizione l'acido cloridrico può anch'esso in opportune condizioni, dare con i solfossidi dei prodotti di salificazione: la reazione non va come per l'HBr e l'HI, ma reagendo un solo equivalente di acido, si ottengono composti che possono essere considerati come sali basici:

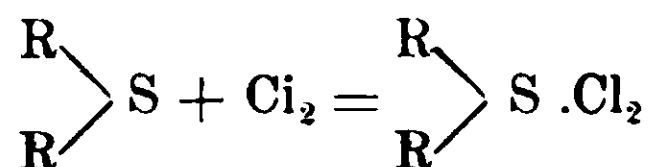
$$RCH_2 . SO . R + HCl = RCH_2 . S \begin{matrix} \diagup OH \\ - Cl \\ \diagdown R \end{matrix}$$

Si trovano nella letteratura alcuni esempi di queste salificazioni con l'acido cloridrico [2], come pure se ne conoscono di simili con l'acido nitrico [3]; bisogna però osservare che gli ossicloruri così ottenuti sono tutti oleosi e assai instabili ad eccezione di quello ottenuto dal benzilsolfossido che è alquanto più stabile e cristallizzato.

(1) **Berl. Ber., 42, pag. 3808.**

(2) **Berl. Ber., 39, pag. 3813; Berl. Ber., 42, pag. 2283; Ann. d. Chem., 396, pag. 93 e 96.**

(3) **Ann. d. Chem., 139, pag. 354; Ann. d. Chem., 144, pag. 148.**

In questi ultimi tempi vennero anche ottenuti alcuni dicloruri per azione diretta diretta del cloro sui solfuri [1]:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \Big> S + Ci_2 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \Big> S . Cl_2$$

ma questi sali sono assolutamente instabili per la grandissima tendenza che ha il cloro così legato di trasporsi dallo zolfo al carbonio, tanto che dei pochi esempi di formazione di questi composti che la letteratura ci offre, in nessun caso ne furono descritte le proprietà fisiche, e l'analisi di questi composti fu eseguita soltanto con metodi indiretti per i prodotti di decomposizione che questi sali formano co l'acqua.

Da quanto è detto si vede dunque che per quanto un autore [2] ponga i solfossidi nella categoria delle anidridi basiche, pure bisogna ricordare che il carattere di base fu riscontrato non già in generale per tutti i solfossidi, ma per un numero limitato di essi; inoltre per quanto ora già numerose siano le esperienze indirizzate a stabilire quali solfossidi possiedono il carattere di base non si è ancor riusciti a regolare questa natura basica: si è stabilito soltanto che su essa hanno certo una grande influenza i gruppi che stanno legati allo zolfo.

Ciò premesso, basandomi anche su esperienze già esposte in altre mie note [3], ho voluto studiare se e in qual grado si riscontrano proprietà basiche nei solfossidi di eteri ottenuti dai due meta e para ditiofenoli, per stabilire quale influenza ha la natura dei gruppi eterificanti, nonchè la posizione occupata nel nucleo dai due atomi di zolfo.

Della tioresorcina e del tioidroohinone furono studiati assai pochi derivati: quelli della tioresorcina sono:

1° $C_6H_4 \Big< \begin{matrix} S . CH_3 \\ S . CH_3 \end{matrix}$ Zincke e Krüger, Beri. Ber., 45, pag. 3474

2° $C_6H_4 \Big< \begin{matrix} S . C_2H_5 \\ S . C_2H_5 \end{matrix}$ » » » » pag. 3474

(1) Ann. d. Chem., 381, pag. 341; Ann. d. Chem., 396. pag. 91 e seg.
(2) Fromm, Ann. d. Chem., 396, pag. 77.
(3) Gazz. chim. ital., 1913, II, 643; 1914, I, 579; 1914, I, 598.

3° $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} S \, . \, CH_2C_6H_5 \\ S \, . \, CH_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$ » » » » pag. 3475

4° $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} S \, . \, CH_2COOH \\ S \, . \, CH_2COOH \end{smallmatrix}$ Finzi, Gazz. chim. ital., 1914, 1, pag. 582

5° $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} S \, . \, CH_2CO \, . \, C_6H_5 \\ S \, . \, CH_2CO \, . \, C_6H_5 \end{smallmatrix}$ » » » » 1913, II, pag. 648

quelli del tioidrochinone sono:

1° $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} SCH_3 \\ SCH_3 \end{smallmatrix}$ Zinche e Frohneberg, Beri. Ber., 42, pag. 2722.

2° $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} S.CH_2C_6H_5 \\ S.CH_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$ Finzi e Furlotti, Gazz. eh. it., 1914, I, pag. 604.

3° $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} S.CH_2COOH \\ S.CH_2COOH \end{smallmatrix}$ Finzi e Furlotti, Gazz. eh. it., 1914, I, pag. 585.

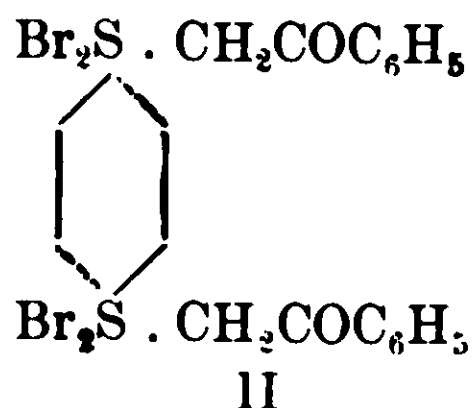
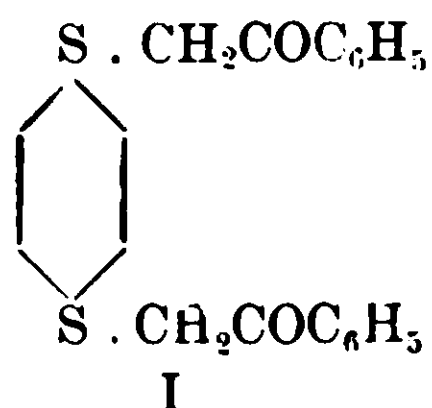
4° $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} S.CH_2COC_6H_5 \\ S.CH_2COC_6H_5 \end{smallmatrix}$ descritto in questa nota.

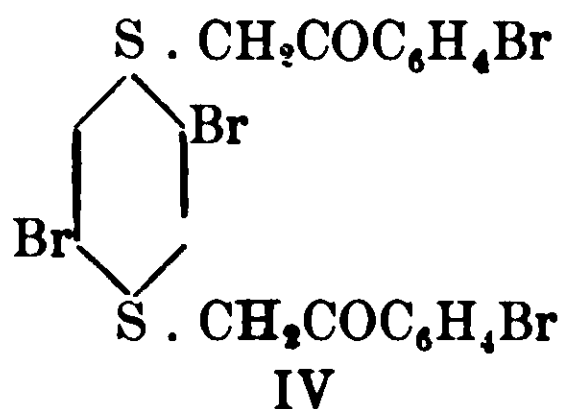
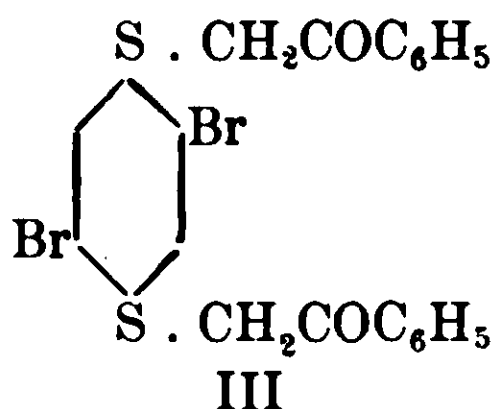
### Azione degli alogeni.

1. *Azione del bromo.* — Dalle osservazioni delle esperienze di Zincke e da quelle da me fatte nei lavori già citati e nella presente nota, risulta come l'azione del bromo sia varia nei diversi eteri di questi tiofenoli bivalenti. Anzitutto si rileva come tutti gli eteri della tioresorcina quando vengono trattati con bromo, danno sempre come primi prodotti della reazione, derivati di sostituzione nucleare, anche operando con solventi anidri e a basse temperature. Nessuno di essi ha dato prodotti di salificazione ad eccezione dell'etere etilico, il quale dopo aver dato il prodotto di sostituzione nucleare, può addizionare in modo del resto assai labile, ai due atomi di zolfo, 4 atomi di bromo.

Invece gli eteri del tioidrochinone fino ad ora noti, hanno dato ad eccezione dell'acetoderivato prodotti di salificazione quando vengono trattati con bromo. Anche il difenaciltioidrochinone (I) descritto in questa nota, può dare in opportune condizioni di temperatura un tetrabromuro; aggiungendo ad una soluzione in cloroformio anidro una soluzione pure cloroformica di bromo e refrigerando con ghiac-

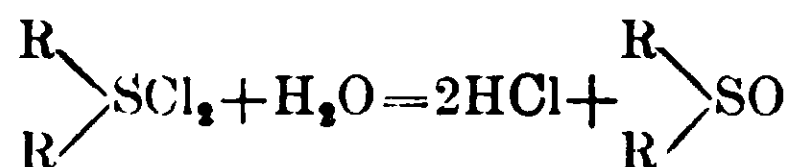
cio, si separa rapidamente un composto rosso cristallino, che è il tetrabromuro (II)

$$\underset{\text{I}}{\text{S}.CH_2COC_6H_5 \;/\; \text{S}.CH_2COC_6H_5} \qquad \underset{\text{II}}{Br_2S.CH_2COC_6H_5 \;/\; Br_2S.CH_2COC_6H_5}$$

Togliendo dalla miscela refrigerante il recipiente in cui si fa l'operazione e lasciandolo in riposo alla temperatura ambiente, il precipitato passa in breve tempo in soluzione mentre si svolgono abbondanti fumi di HBr : dalla soluzione si può opportunamente estrarre un composto che l'analisi dimostra un dibromosostituito (III). Si vede quindi che l'alogeno del tetrabromuro è assai labile e con facilità si traspone dallo zolfo al carbonio. Del resto lo stesso prodotto di sostituzione (III) si può ottenere direttamente, senza passare dal tetrabromuro. facendo agire il bromo alla temperatura ambiente: in questo caso possono entrare in nucleo altri due atomi di bromo i quali possono occupare i due posti ancora liberi del nucleo, o forse e più probabilmente, le due posizioni para dei nuclei eterificanti : il tetrabromoderivato potrebbe quindi rispondere alla formola IV.

$$\underset{\text{III}}{\text{S}.CH_2COC_6H_5,\ Br,\ Br,\ \text{S}.CH_2COC_6H_5} \qquad \underset{\text{IV}}{\text{S}.CH_2COC_6H_4Br,\ Br,\ Br,\ \text{S}.CH_2COC_6H_4Br}$$

2. *Azione dello iodio* — Lo iodio non dà prodotti di sostituzione per nessuno dei due tiofenoli. e soltanto per l'etere metilico e benzilico del tioidrochinone furono ottenuti prodotti di addizione : anche per questi è da notarsi che la loro stabilità rispetto al tempo e all'azione degli agenti chimici è in rapporto al peso atomico dell'alogeno, dimodochè questi periodur sono assai più stabili dei corrispondenti composti bromurati e si possono conservare a lungo senza che subiscano alterazione.

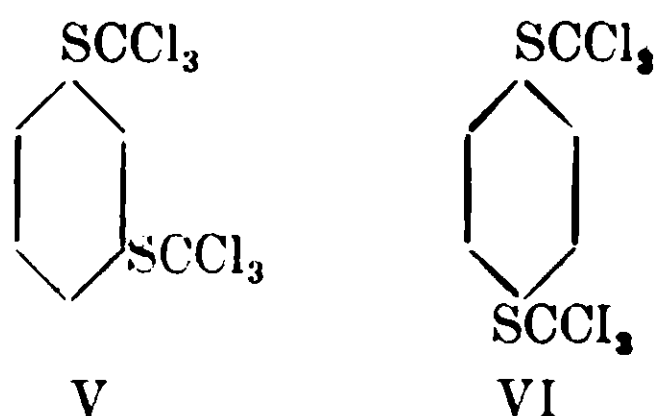
3. *Azione del cloro.* — Come fu detto in precedenza l'azione del cloro sui solfuri è decomponente e ben pochi sono gli esempi di for-

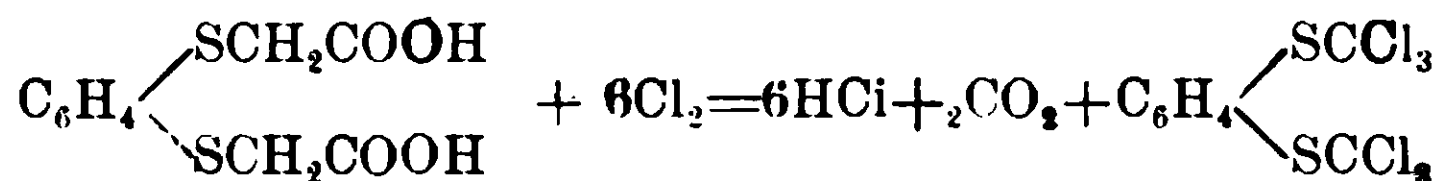
mazione di percloruri: ad ogni modo questi sono così instabili che soltanto a basse temperature possono esistere e di essi non si trovano descritte le proprietà fisiche, mentre la loro analisi venne eseguita sempre con metodi indiretti per i prodotti di decomposizione che questi cloruri formano con l'acqua:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\rangle SCl_2 + H_2O = 2HCl + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\rangle SO$$

Gli stessi fatti vennero osservati nell'azione del cloro sui diversi eteri della tioresorcina e del tioidrochinone, operando in solventi anidri e a bassa temperatura si ottengono sempre prodotti di decomposizione mentre si ha abbondante svolgimento di HCl. Questi prodotti per la quasi totalità sono oleosi e di essi vennero analizzati soltanto quelli qui accennati.

Facendo agire il cloro sulle soluzioni eteree o cloroformiche dei due acidi m e p-fenilendisolfacetici, si nota svolgimento di HCl e una viva effervescenza del liquido: il gaz che si svolge è $CO_2$ e dalle soluzioni vennero rispettivamente separati i prodotti V e VI che per la loro proprietà furono constatati identici a quelli ottenuti da Zincke [1] facendo agire il cloro sull'etere metilico della tioresorcina e del tioidrochinone e ai quali attribuisce le formole

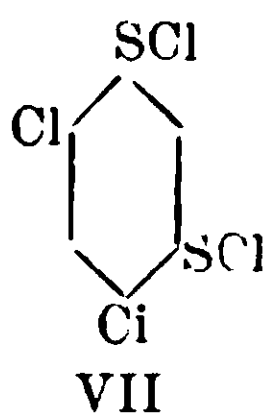
$$C_6H_4(SCCl_3)_2 \ (1,3) \qquad C_6H_4(SCCl_3)_2 \ (1,4)$$

V VI

Quindi la reazione che si compie con gli acidi fenilensolfacetici è evidentemente questa:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} SCH_2COOH \\ SCH_2COOH \end{matrix} + 6Cl_2 = 6HCl + 2CO_2 + C_6H_4\langle\begin{matrix} SCCl_3 \\ SCCl_3 \end{matrix}$$

Le soluzioni della dibenziltioresorcina si decompongono anch'esse col cloro: anche qui si svolge HCl e si forma un prodotto clorurato

(1) Berl. Ber. 42 pag. 2725, Berl. Ber. 45 pag. 3470.

(VII) che già Zincke (1) ottenne anche direttamente dal mercaptano, ed al quale ascrive la formola

SCl
Cl
SCl
Ci
VII

Anche dal dibenziltioidrochinone, trattato nelle stesse condizioni potei separare un prodotto clorurato, giallo, cristallino, il quale forse potrebbe avere costituzione analoga alla VII, ma per la deficenza di prodotto ottenuto non potei dall'analisi avere sicuri risultati.

Dalle esperienze fatte resta ad ogni modo stabilito che gli eteri della tioresorcina e quelli del tioidrochinone in soluzione di solventi anidri, non formano col cloro prodotti di addizione ma soltanto di decomposizione.

Migliori risultati si ebbero facendo agire il cloro su quegli eteri allo stato solido e non in soluzione: anche così non si potè isolare alcun composto ad eccezione di quelli già accennati, ma vennero osservati fatti che indicano come a basse temperature si formano anche per gli eteri dei due tiofenoli meta e para, i corrispondenti cloruri, i quali sono instabilissimi perchè appena tolti dalla miscela frigorifera si decompongono rigonfiandosi e svolgendo cloro.

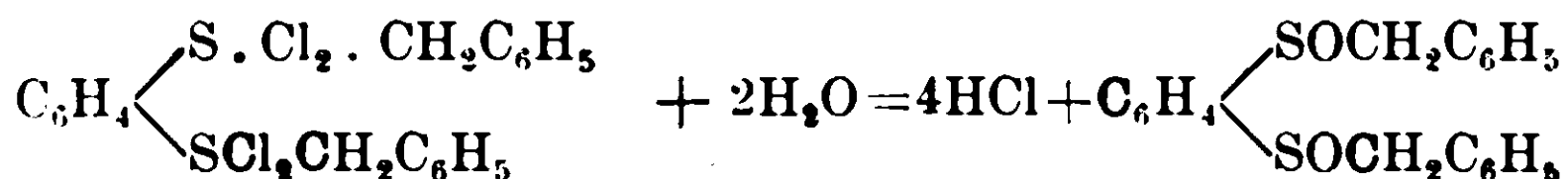
La clorurazione veniva fatta in tubi a bolle sul tipo dei tubi Peligot, i quali venivano pesati prima e dopo l'azione del cloro, e così venne ossorvato che mentre gli eteri acetici non reagiscono a bassa temperatura col cloro, ma restano inalterati, gli eteri benzilici invece saturati con cloro subiscono un aumento di peso equivalente a 8 atomi di cloro assorbito: una parte di questo cloro entra nel nucleo come lo dimostra lo svolgersi di HCl, l'altra parte invece viene addizionata in modo del resto assai labile come lo dimostra il rigonfiarsi della sostanza quando venga tolta dalla miscela refrigerante e lo svolgersi di cloro in abbondanza.

La formazione dei cloruri sarebbe stata dimostrata in modo evidente, se trattando con acqua i prodotti di clorurazione si fossero ottenuti i corrispondenti solfossidi i quali sono sostanze già note, so-

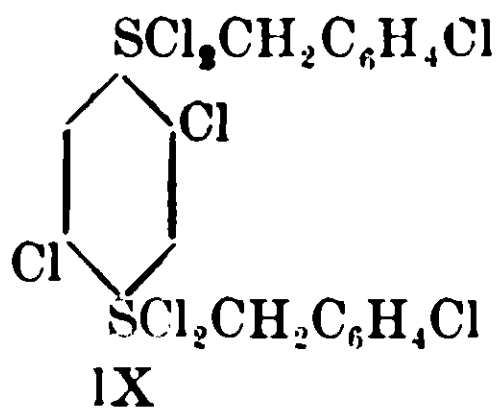
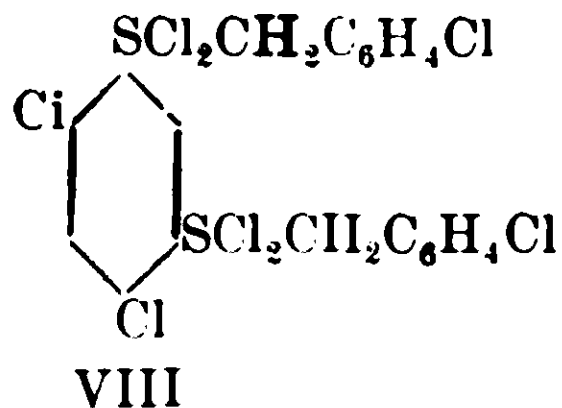
(1) Berl, Ber. 44 pag. 770.

lide e cristallizzate: ma nella clorurazione, il cloro appena viene a contatto con i solfuri sperimentati entra subito in nucleo e soltanto dopo viene addizionato, di modo che trattando poi con acqua il prodetto della reazione, non si formano i solfossidi della dibenziltioresorcina e del dibenziltioidrochinone, ma nel caso quelli dei loro derivati clorurati, per quanto non sia da escludersi che nella reazione con acqua abbiano luogo altre decomposizioni; però comunque vada la reazione, si formano prodotti oleosi che non si poterono analizzare.

In una prova però mi riuscì di separare il solfossido: refrigerando fortemente del dibenziltioidrochinone e clorurando brevemente e rapidamente, non cioè sino a saturazione. e addizionando poi della soluzione diluita di NaOH, tra i vari prodotti di decomposizione che si formano, mi riuscì di isolare per quanto in piccola quantità del solfossido, la cui formazione non può spiegarsi che con la reazione:

$$C_6H_4\begin{cases}S.Cl_2.CH_2C_6H_5\\SCl_2CH_2C_6H_5\end{cases} + 2H_2O = 4HCl + C_6H_4\begin{cases}SOCH_2C_6H_5\\SOCH_2C_6H_5\end{cases}$$

Risulta quindi che operando a bassa temperatura, anche l'etere benzilico della tioresorcina e del tioidrochinone, addizionano 4 atomi di cloro e altri 4 entrano in nucleo: due di questi per quanto è noto ([1]), entrano in posizione orto rispetto ai due atomi di zolfo; gli altri due atomi di cloro potrebbero probabilmente occupare le posizioni para dei due nuclei eterificanti; si otterrebbero quindi i due composti Vili e IX.

VIII: anello benzenico con $SCl_2CH_2C_6H_4Cl$ (in alto), Ci (a sinistra in alto), $SCl_2CH_2C_6H_4Cl$ (a destra in basso), Cl (in basso)

IX: anello benzenico con $SCl_2CH_2C_6H_4Cl$ (in alto), Cl (a destra in alto), Cl (a sinistra in basso), $SCl_2CH_2C_6H_4Cl$ (in basso)

Il prodotto Vili alla temperalura ambiente si decompone svolgendo cloro e dando il composto VII.

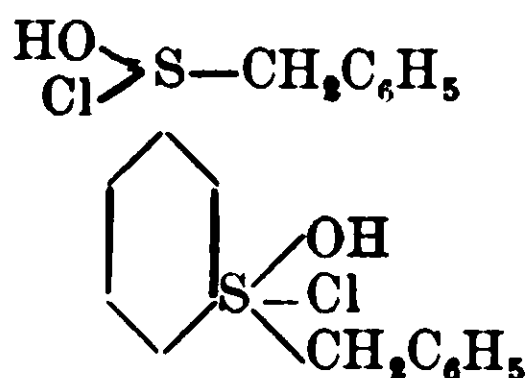
([1]) Berl. Ber. 45 pag. 3469: Berl. Ber 42 pag. 2724.

### Azione dell'acido cloridrico sui solfossidi.

I solfossidi degli eteri della tioresorcina trattati in soluzione acquosa con HCl si decompongono tutti per dare diversi prodotti nei quali si riscontra sempre la presenza del ditiofenolo libero. specialmente nel caso dell'acido m-fenilendisolfossiacetico; avviene quindi anche in questo caso quella trasposizione dell'atomo di ossigeno già osservata da Pummerer. Gli eteri del tioidrochinone nelle stesse condizioni restano invece inalterati o subiscono una decomposizione assai lieve.

Operando con HCl gassoso e con i solfossidi sciolti in solventi anidri, anche a basse temperature, non mi riuscì mai di ottenere alcun prodotto di salificazione, perchè mentre gli eteri del derivato para restano per la maggior parte inalterati. quelli della tioresorcina si decompongono completamente. Adoperando invece le sostanze solide e refrigerando fortemente si ebbe un aumento quatitativo corrispondente a due molecole di HCl nel caso del solfossido della dibenziltioresorcina, il quale quindi produce l'ossicloruro corrispondente che è sostanza oleosa.

$$\begin{matrix} HO \\ Cl \end{matrix}\!\!>S-CH_2C_6H_5$$

$$C_6H_4 \quad S\begin{matrix} \diagup OH \\ -Cl \\ \diagdown CH_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Il solfossido del dibenziltioidrochinone al contrario di quanto poteva attendersi non ha dato un aumento quantitativo, perchè la sostanza si decompone.

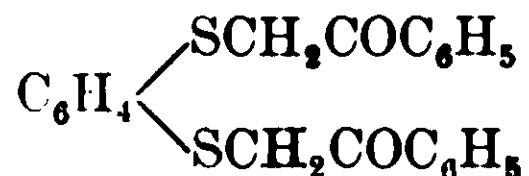
Intendendo dunque con un significato molto relativo le proprietà di base dei solfossidi, dalle esperienze fatte si può concludere che anche il meta e para ditiofenolo possiedono natura basica ma essa è assai lieve e di conseguenza risente grandemente della influenza che su di essa hanno la posizione degli atomi di zolfo e la natura dei gruppi eterificanti.

Nei derivati del tioidrochinone questo carattere basico è assai più manifesto che per quelli della tioresorcina come è dimostrato dalla facilità con cui si formano i bromuri e gli ioduri corrispondenti: il carattere basico va facendosi sempre più difficile a rilevarsi più au-

menta la negatività dei gruppi eterificanti, tanto che mentre il derivato metilico e benzilico del tioidrochinone danno bromuri e ioduri discretamente stabili, il derivato fenacilico dà soltanto un bromuro e molto instabile, e l'acetoderivato non dà invece più alcun prodotto di salificazione.

## PARTE SPERIMENTALE

### *Difenaciltioidrochinone* (form. I)

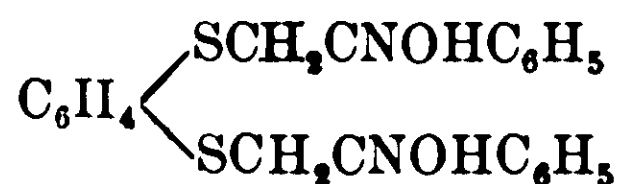
$$C_6H_4\begin{cases} SCH_2COC_6H_5 \\ SCH_2COC_6H_5 \end{cases}$$

Si ottiene condensando il tioidrochinone con bromuro di fenacile Gr. 2,84 di tioidrochinone sciolti a caldo in 30 cm$^3$ circa di alcool metilico, vengono addizionati di una soluzione di gr. 2 di NaOH in in alcool metilico diluito: a questa soluzione si aggiungono agitando gr. 10 di bromuro di fenacile finemente polverizzati; si nota uno spontaneo innalzamento di temperatura. Dopo un'ora circa di riposo si raccoglie alla pompa il composto solido che si è depositato e lo si purifica cristallizzandolo dall'alcool bollente.

| | | | |
|---|---|---|---|
| I Sost. gr. 0,2160 | $CO_2$ gr. 0,5503 | $H_2O$ gr. 0.0880 | |
| II » » 0,1834 | $BaSO_4$ 0,2300 | | |

| | | C | H | S |
|---|---|---|---|---|
| Calcolato per $C_{22}H_{18}S_2O_2$ °/o | | 69.84 | 4.76 | 16.93 |
| Trovato | I | 69.48 | 4.53 | — |
| | II | — | — | 17,24 |

Il difenaciltioidrochinone si presenta come sostanza bianca, cristallizzata in sottili lamine fondenti a 146°, abbastanza solubili in alcool, etere acetico e ac. acetico bollenti, più solubili in cloroformio: insolubile in etere etilico e petrolico.

### *Fenilen 1-4-disolfofenacildiossima*

$$C_6H_4\begin{cases} SCH_2CNOHC_6H_5 \\ SCH_2CNOHC_6H_5 \end{cases}$$

Le proprietà chetoniche del difenaciltioidrochinone, sono dimostrate dalla formazione della diossima corrispondente che si ottiene quando venga trattato con l'idrossilammina. Altri reattivi dei chetoni invece, p-bromo e p-nitrofenilidrazina, semioarbazide, reagiscono

meno bene, perchè sempre per trattamento con quei reattivi, si ottennero prodotti a p. f. non costante e che all'analisi sembrano essere miscele di mono e biderivati.

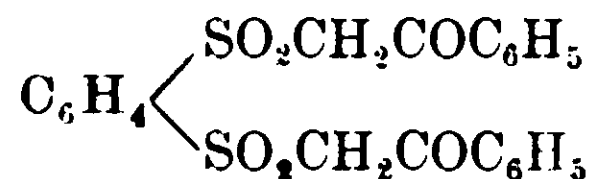
La diossima si ottiene facendo bollire il difenaciltioidrochinone sciolto in alcool con un eccesso di cloridrato di idrossilammina in presenza di acetato sodico fuso. Dopo circa un'ora di riscaldamento si separa per filtrazione il cloruro di sodio formatosi e il liquido si lascia evaporare lentamente: va separandosi così il nuovo composto il quale ricristallizzato dall'alcool bollente si presenta in aggruppamenti di piccoli aghetti bianchi fondenti a 174° e che in una determinazione d'azoto diedero numeri corrispondenti a quelli calcolati per la diossima.

Gr. 0.2113 di sost. svols. $cm_3$ 12.10 d'azoto (a 17° e 752 mm.)

Calcolato per $C_{22}H_{20}S_2N_2O_2$ %  N 6.86.

Trovato 6.57.

*Fenilen 1-4-difenacildisolfone*

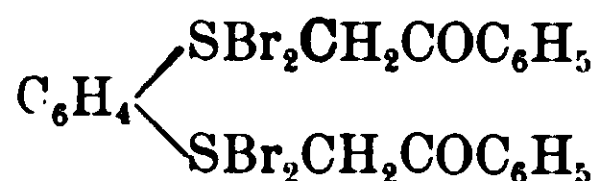
$$C_6H_4<\begin{matrix}SO_2CH_2COC_6H_5\\SO_2CH_2COC_6H_5\end{matrix}$$

L'ossidazione del difenaciltioidrochinone con acqua ossigenata onde ottenere il solfossido e il solfone corrispondente, a freddo non si compie e a caldo vi è decomposizione della sostanza: lo stesso avviene per trattamento con acido nitrico col quale si formano sostanze oleose.

Il solfone venne ottenuto invece compiendo l'ossidazione con permanganato. Il prodotto finemente macinato e bagnato con pochi $cm_3$ di cloroformio, viene addizionato di una soluzione concentrata di $KMnO_4$ dibattendo vivamente: le prime aggiunte di permanganato stentano a ridursi, ma poi la riduzione si compie abbastanza rapidamente mentre va separandosi del biossido di manganese: durante l'ossidazione si mantiene il liquido lievemente acido con piccole aggiunte di ac. solforico. Quando il permanganato non si scolora più si raccoglie alla pompa il biossido di manganese precipitatosi, nel quale resta mescolato il prodotto dell'ossidazione. Questo si estrae esaurendo la massa con alcool bollente dal quale si separa il solfone cristallizzato in lunghe laminette: lo si purifica ricristal-

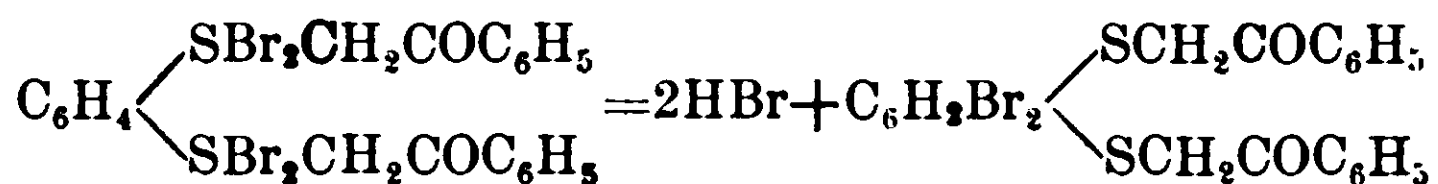
lizzandolo dall'ac. ecetico concentrato bollente; così ottenuto fonde a 195°

| | | |
|---|---|---|
| Sost. gr. 0,1970 | $CO_2$ gr. 0,4342 | $H_2O$ gr. 0,0745 |
| Calcolato per $C_{22}H_{18}S_2O_6$ | C 59,73 | H 4.07 |
| Trovato | » 60.11 | » 4.20 |

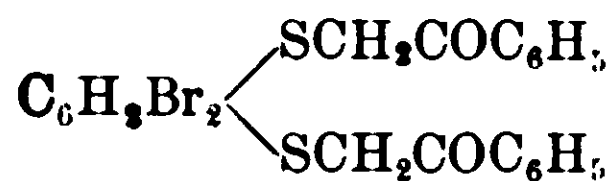
*Tetrabromuro del difenaciltioidrochinone* (form. II)

$$C_6H_4\begin{cases}SBr_2CH_2COC_6H_5\\SBr_2CH_2COC_6H_5\end{cases}$$

Si forma soltanto se si opera a bassa temperatura.

Si scioglie 1 p. di difenaciltioidrochinone in quanto basta di cloroformio anidro, si pone il recipiente in una miscela di ghiaccio e sale e vi si aggiunge 1 parte di Bromo sciolto pure in cloroformio anidro; si separa quasi subito un composto rosso, cristallino, che è il perbromuro cercato. Esso è instabilissimo, rapidamente all'aria si decompone, come anche se vien lasciato in un ambiente secco di $CO_2$, oppure se lo si riscalda lievemente in solvente organico: allora esso perde rapidamente il suo color rosso, svolge HBr mentre va trasformandosi in una sostanza oleosa, gialliccia che poi a sua volta può cristallizzare. Questa sostanza è un bibromosostituito il quale si origina per la seguente reazione:

$$C_6H_4\begin{cases}SBr_2CH_2COC_6H_5\\SBr_2CH_2COC_6H_5\end{cases}=2HBr+C_6H_2Br_2\begin{cases}SCH_2COC_6H_5\\SCH_2COC_6H_5\end{cases}$$

L'analisi del perbromuro non fu eseguito data la grande alterabilità della sostanza e l'impossibilità quindi di purificarla: fu analizzato invece il derivato di sostituzione che si forma nella decomposizione del perbromuro e che fu riconosciuto essere il dibromoderivato qui descritto.

*2-5 dibromodifenaciltioidrochinone* (form. III)

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}SCH_2COC_6H_5\\SCH_2COC_6H_5\end{cases}$$

Si ottiene aggiungendo alla temperatura ambiente ad una soluzione cloroformica di 1 parte di difenaciltioidrochinone, 1 parte di bromo sciolto in cloroformio.

Dopo breve riposo il colore del bromo è quasi scomparso mentre aprendo il recipiente si svolgono torti quantità di HBr. La soluzione cloroformica si lascia evaporare su CaO e paraffina: resta così una sostanza gialliccia, oleosa, la quale poi si rapprende in piccole masse cristalline aculeate. Essa è assai solubile in etere acetico, benzolo, solubilissima in cloroformio, quasi insolubile in alcool, insolubile in etere di petrolio. L'unico modo per purificarla si è di discioglierla in quanto basta di cloroformio e precipitarla poi con etere di petrolio: da prima si separa oleosa ma poi solidifica cristallizzando: rammollisce a 110° e a 112° è fusa.

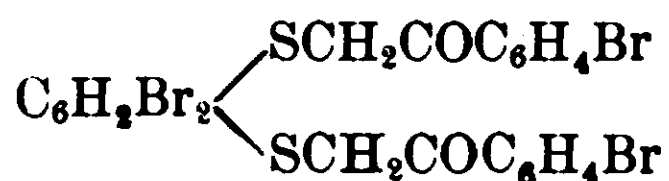
Una determinazione di zolfo e di bromo diede:

I Sost. gr. 0,2356 AgBr gr. 0,1686

II » » 0,2148 $BaSO_4$ » 0,1815

| | | | |
|---|---|---|---|
| Calcolato per $C_{22}H_{16}Br_2S_2O_2$ % | | Br 29.85 | S 11.94 |
| Trovato | I | 30.45 | — |
| | II | — | 11.62 |

*Di-bromofenaciltiodibromoidrochinone* (form. IV?)

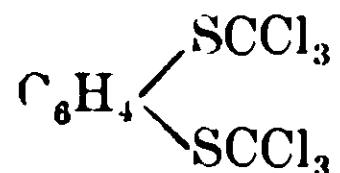
$$C_6H_2Br_2\left\langle\begin{array}{l}SCH_2COC_6H_4Br\\SCH_2COC_6H_4Br\end{array}\right.$$

Si può ottenere sia partendo dal dibromoderivato, che dal difenaciltioidrochinone sciolto in cloroformio ed addizionato alla temperatura ambiente di un eccesso di soluzione cloroformica di bromo. Si ha forte sviluppo di HBr e dopo qualche ora di riposo, comincia a separarsi dalla soluzione il tetrabromoderivato quale composto cristallizzato in piccoli prismetti di colore giallo. Esso è pochissimo solubile nella maggior parte dei solventi organici: fonde a 201° spumeggiando: non si altera anche se riscaldato con ossido d'argento o con soluzione concentrata di KOH. L'analisi stabilì trattarsi di un tetrabromosostituito.

Sost. gr. 0,2076 AgBr gr. 0.2241

Calcolato per $C_{22}H_{14}Br_4S_2O_2$ % Br 46,10

Trovato » 45.93

*Azione del cloro sull'acido tioresorcindiacetico*
*1-3 fenilendisolfotriclorometile* (form. V)

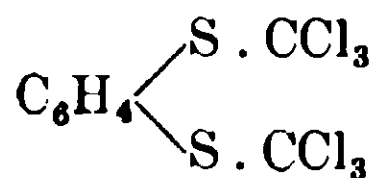
$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup SCCl_3\\ \diagdown SCCl_3\end{matrix}$$

Gr. 2 di acido tioresorcindiacetico finemente macinati vengono sospesi in $CCl_4$ anidro e nel liquido vien fatto passare una corrente di cloro secco: il liquido va ingiallendo mentre si svolgono abbondanti fumi di HCl. Durante l'azione del cloro si vede la sostanza far viva effervescenza e il gaz che si svolge, per il suo comportamento con l'acqua di barite dimostra essere $CO_2$. Si lascia passare a lungo e lentamente il cloro, e quando la maggior parte della sostanza è passata in soluzione, si scaccia l'acido cloridrico e il cloro con una corrente d'aria secca, poi si lascia evaporare il liquido su CaO e paraffina. Si depone così una sostanza bianca che ricristallizzata dall'alcool bollente si presenta in sottili lamine che fondono a 106°; solubili in etere, etere di petrolio, cloroformio, e in ac. acetico bollente da cui per raffreddamento si separa cristallizzato. Le proprietà fisiche e l'analisi confermarono trattarsi del composto già ottenuto da Zincke partendo dall'etere metilico della tioresorcina.

Sost. gr. 0.1522 AgCl gr. 0.3461

Calcolato per $C_8H_4S_2Cl_6$ % Cl 56,50

Trovato » 56,23

*Azione del cloro sull'acido tioidrochinondiacetico*
*1-4-fenilendisolfotriclorometile* (form. VI)

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup S\,.\,CCl_3\\ \diagdown S\,.\,CCl_3\end{matrix}$$

Si ottiene operando come precedentemente è detto: l'azione del cloro è per il derivato para più lenta che per il derivato meta; la clorurazione deve essere quindi protratta più a lungo. Si fa poi passare aria secca e si lascia il liquido evaporare spontaneamente: si deposita così il prodotto bianco che ricristallizzato dall'alcool bollente si presenta in cristalli aghiformi raggruppati in ciuffi raggiati fondenti a 149°; sono solubili in etere etilico, in ac. acetico concentrato e bollente, e in cloroformio.

Sost. gr. 0.2034 AgCl gr. 0.4634
Calcolato per $C_8H_4S_2Cl_6$ % Cl 56,50
Trovato » 56,34

*Azione del cloro sulla dibenziltioresorcina e sul dibenziltioidrochinone*

L'azione del cloro sugli eteri benzilici dei mercaptani aromatici venne già studiata da Zincke [1] il quale constatò che operando in soluzione cloroformica questi eteri danno origine a composti del tipo

Ar . S . Cl

Volli determinare l'aumento di peso che subivano quegli eteri dei due meta e para fenilendimercaptani per opera del cloro secco operando sulle sostanze solide, finemente macinate e tenute immerse in miscela refrigerante. L'operazione si faceva in tubi a bolle sul tipo Peligot chiusi ad una estremità con tubi a $CaCl_2$ per impedire l'umidità atmosferica: le sostanze assorbivano immediatamente il cloro divenendo da prima fluide, gialle e svolgendo HCl; poi risolidificavano cristallizzando. Quando la saturazione era completa, si faceva passare aria secca mantenendo sempre fortemente refrigerato, e si pesava il più rapidamente possibile.

L'aumento in peso ottenuto in tutti e due i casi corrispondeva abbastanza bene a 8 atomi di cloro assorbito:

Per la dibenziltioresorcina

I gr. 0,5085 di sost. aumentarono di gr. 0,4337. Aumento calcolato per 8 atomi di cloro gr. 0,4422.

II gr. 0.7537 di sost. aumentarono di gr. 0,6459. Aumento calcolato per 8 atomi di cloro gr. 0,6405.

III 0,7297 di sost. aumentarono di gr. 0,6205. Aumento calcolato per 8 atomi di cloro gr. 0,6345.

Per il dibenziltioidrochinone

Gr. 0,3814 di sost. aumentarono di gr. 0,3128. Aumento calcolato per 8 atomi di cloro gr. 0,3320.

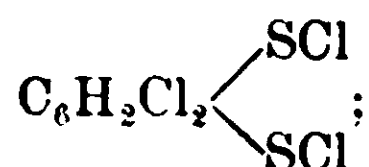
Gr. 0,3400 di sost. aumentarono di gr. 0,2916. Aumento calcolato per 8 atomi di cloro gr. 0,3001.

(1) Berl. Ber. 44 pag. 770.

La difficoltà di queste determinazioni sta nel pesare rapidamente la sostanza clorurata, perchè togliendo l'apparecchio dalla miscela refrigerante, si vede la sostanza rigonfiarsi e in breve tempo fare viva effervescenza svolgendo notevoli quantità di cloro: questo conferma che il cloro può addizionarsi per formare il tetracloruro di quei solfuri, ii quale può esistere soltanto a bassa temperatura.

Per la dibenziltioresorcina, dopo che la sostanza clorurata tolta dalla miscela refrigerante si è decomposta svolgendo cloro, resta nel tubetto in cui si compiè l'operazione un prodotto giallo cristallizzato. il quale purificato con precauzione dalla benzina, fu riconosciuto e dai suoi caratteri fisici e dall'analisi, essere il composto già ottenuto da Zincke operando invece in soluzione cloroformica ed al quale egli ascrive la form. VII.

Questo prodotto è il 4-6-diclorobenzolo 1-3 clorodimercaptano:

$$C_6H_2Cl_2\left\langle\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right. ;$$

esso fonde a 103°.

Sost. gr. 0.1426 AgCl gr. 0.2901

Calcolato per $C_6H_2S_2Cl_4$ °/₀ Cl 50.71

Trovato » 50.42

*Azione dell'ac. cloridrico sul solfossido della dibenziltioresorcina.*

Come fu detto operando in soluzione o in sospensione di solventi organici, per azione dell'ac. cloridrico, i solfossidi degli eteri del tioidrochinone restano quasi inalterati, mentre quelli della tioresorcina si scompongono tutti formando prodotti oleosi in cui sempre si sente l'odore del mercaptano libero.

Operando sulle sostanze solide e determinando l'aumento di peso dopo l'azione dell'ac. cloridrico, non si ebbero risultati evidenti se non nel caso del solfossido della dibenziltioresorcina. L'operazione venne eseguita come nel caso precedente sulla sostanza finemente macinata e refrigerando fortemente con ghiaccio e sale. L'ac. cloridrico viene subito assorbito mentre la sostanza ingiallisce e diventa fluida: l'azione dell'HCl si prolunga sino a costanza di peso e prima della pesata si ta passare sempre a freddo, aria secca. Nelle prove eseguite ottenni i risultati qui riportati che si avvici-

nano sensibilmente all'aumento di peso calcolato per 2 molecole di ac. cloridrico assorbito.

I gr. 0,9968 di sost. aumentarono di gr. 0,1880. Aumento calcolato per 2HCl gr. 0.2055.

II. gr. 1.1569 di sost. aumentarono di gr. 0,2323. Aumento calcolato per 2HCl gr. 0,2385.

La sostanza oleosa ripresa con acqua, manda odore di cloruro di benzile e di tioresorcina.

Ringrazio la laureanda Natalia Bottiglieri che mi ha aiutato in queste determinazioni.

Parma -- Istituto di Chim. Farmac. della R. Università.

---

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# Sul riconoscimento dei complessi in soluzione col metodo della conduttività elettrica.

Nota di C. SANDONNINI

(Giunta il 2 Aprile 1916).

La misura della conduttività elettrica di miscele di elettroliti venne già da molto tempo e molto largamente impiegata come mezzo per svelare l'esistenza di complessi in soluzione. Il materiale sperimentale e teorico in questo campo è abbondantissimo; le ricerche relative vennero eseguite seguendo principalmente due diversi metodi.

Il primo consiste nel misurare il potere conduttore di una data miscela di soluzione di sali semplici di dovuta concentrazione ed in rapporti tali da corrispondere stechiometricamente alla composizione del supposto complesso, e vedere se tale conduttività è uguale o diversa dalla somma delle conduttività parziali che i due elettroliti avrebbero alla concentrazione che si raggiunge dopo la miscela delle soluzioni, concludendo nel caso di una conduttività trovata inferiore della calcolata per la formazione di complessi, in quanto che una diminuzione di potere conduttore è dovuta alla scomparsa di una parte degli ioni per la loro aggregazione in ioni complessi ed alla minore velocità di migrazione di questi ultimi.

Il secondo metodo consiste invece nella costruzione di isoterme di conduttività per vedere se la eventuale formazione di complessi fosse svelata dall'apparire di punti singolari corrispondenti alla loro concentrazione.

Il primo di questi due metodi venne applicato in scala larghissima da H. C. Jones [1] e dai suoi allievi specialmente in ricerche sugli allumi ed anche per molti altri sali.

Dai lavori di Arrhenius [2] sul grado di dissociazione delle miscele di elettroliti si venne a concludere che i gradi di dissociazione di due sali in soluzione vengono sempre alterati per la mescolanza, eccettuato il caso in cui le soluzioni iniziali abbiano il medesimo

[1] Am. Chem. Journ., *19*, **83** - 1897 ecc.
[2] Zeit. f. phys. Ch. *2*, 284 (1888).

grado di dissociazione. Per opera di Mac Gregor e dei suoi allievi [1] si tentò di calcolare quale dovrebbe essere la conduttività di una miscela di elettroliti tenuto conto della variazione dei gradi di dissociazione che i singoli sali subiscono nella mescolanza, e venne elaborata un formola, sottoposta ad una larga prova sperimentale, mediante la quale si calcolano valori di conduttività di miscele, che, per un intervallo abbastanza vasto di concentrazioni, concordano sufficientemente bene coi trovati sperimentalmente. Così, sottoponendo alla prova sperimentale anche certi sistemi per i quali era possibile ammettere la formazione di complessi in soluzione, si trovarono valori che si avvicinano molto ai calcolati, dimodochè le forti deviazioni dai valori calcolati dalla semplice regola dei miscugli trovate da altri, più che alla formazione di complessi parrebbero essere attribuibili a variazioni dei gradi di dissociazione dei singoli sali.

La impossibilità di stabilire esatti valori del grado di dissociazione, per il fatto che dal rapporto $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ non si possono ricavare giusti valori, data la variabilità di $u + v$ colla diluzione, fa sì che a questo calcolo non si possa attribuire la grande esattezza che sarebbe necessaria specialmente nei casi in cui il complesso esiste solo in piccola parte indissociato e quindi le deviazioni vengono ad essere piccole e non facilmente attribuibili ad una reale esistenza del complesso o a inesattezza di calcolo.

D'altra parte sta il fatto che la costante dielettrica, e quindi il potere dissociante dei solventi, aumenta, per dissoluzione in essi di sali, tanto maggiormente quanto più piccola è la costante dielettrica del solvente puro.

Sachanov [2] trovò che la conduttività di miscele di due elettroliti anche a ione in comune, in alcuni solventi con piccola costante dielettrica è sempre più forte che non la calcolata (somma delle due conduttività parziali), e cioè gli elettroliti in queste soluzioni agiscono uno sull'altro aumentando il loro grado di dissociazione. Per l'acqua, solvente con altissima costante dielettrica, quest'azione deve essere assai minore, e ciò è dimostrato dal fatto che

(1) Trans. Nova Scotia. Inst. Scien. *9*, 101 (1895): Phil. Mag. [5] *46*, 508. 1898 ecc.
(2) Zeit. f. phys. Ch., *87* - (1914).

la conduttività di miscele di elettroliti è generalmente inferiore alla somma delle conduttività parziali. Che tuttavia anche per le soluzioni acquose possa aversi un aumento di costante dielettrica e quindi di potere dissociante, come ricorda Walden (1) era già stato intravisto da Arrhenius (2), che ricercava la ragione delle deviazioni degli elettroliti forti dalla legge della diluizione di Ostwald, nel fatto che l'addizione di ioni di un elettrolita forte causa un notevole aumento nel potere dissociante dell'acqua. In seguito Partington (3) formulò una modificazione della legge della diluizione su questo principio dimostrandone l'applicabilità, e recentemente Mc. Dougall (4), da considerazioni sulle cariche elettriche degli ioni sulla dissociazione, ottenne una espressione più accurata della legge della diluizione, espressione che venne poi sviluppata indipendentemente da Bray e Kraus (5).

Si ha perciò un troppo grande numero di cause che influenzano la conduttività degli elettroliti, ed alle volte agenti antagonisticamente cosicchè non si può giungere ad una esattezza soddisfacente nel calcolo dei valori di conduttività delle varie miscele.

Nel caso in cui uno dei due elettroliti possa ammettersi completamente dissociato e l'altro, aventè un ione in comune, segua la legge di Ostwald come nelle miscele di un acido debole e dei suoi sali alcalini, l'andamento delle conduttività si può esprimere in modo sufficientemente esatto mediante un'equazione che prevede l'esistenza di punti di minimo nella curva della conduttività stessa (6).

All'esame delle curve di conduttività si riferisce appunto il secondo metodo che venne pure largamente usato, specialmente per opera di A. Miolati (7), nella ricerca di acidi complessi. Ultimamente

(1) Journ. Am. Chem. Soc. *35* - 1649 (1913).
(2) Zeit. f. phys. Ch. *36* - 28 (1901); *37* - 315 (1901).
(3) Journ. Chem. Soc. *97* - 1158 (1910).
(4) Journ. Am. Chem. Soc. *34* - 855 (1912).
(5) Journ. Am. Chem. Soc. *35* - 1315 (1913).
G. Poma, in un lavoro apparso durante la correzione delle bozze (Zeit. f. phys. Chem. *88* - 671 - 1914) in continuazione di un altro precedente (Zeit. f. phys. Chem. *87*-196 - 1914), dimostra però da misure elettrometriche, che tale azione dissociante degli ioni liberi sulle molecole non dissociate è in molti casi addirittura nulla.
(6) Vedi G. Bruni, Zeit. f. Elektroch., *14* - 729 (1908).
(7) Journ. f. prak. Ch. N. F. *77* - 417 (1908).

venne usato da **N.** Costacescu e Th. Apostoi ([1]) per rivelare la formazione di sali doppi in soluzione: secondò questi due autori, nelle curve di conduttività di miscele di soluzioni di sali del tipo di $MgCl_2$ e $NH_4Cl$ la formazione di sali doppi è segnata da gomiti evidenti. A. Woitascewsky ([2]) facendo esperienze su miscele formate da sali di questo tipo ed anche su sistemi nei quali i complessi risultanti hanno certamente una stabilità più forte, trovò che in nessun caso si ha l'esistenza di gomiti, ma nelle curve di conduttività si nota solamente un incurvamento verso l'asse delle ascisse (nei diagrammi le conduttività specifiche sono come ordinate e le concentrazioni come ascisse).

* * *

In una nota preventiva pubblicata sugli Atti della R. Accademia dei Lincei ([3]) ho avvertito di avere intrapreso una serie di ricerche sul potere conduttore di miscele di sali sia in soluzione acquosa, sia allo stato fuso, sia allo stato solido. Date le divergenze di risultati che si hanno nel campo delle soluzioni acquose, fu per me necessario ritare esperienze, scegliendo quelle miscele che meglio si adattano alle mie ricerche comparative o come controllo di dati già ottenuti.

Scopo principale di queste ricerche fu dunque di vedere se nel caso di miscele di soluzioni di sali che danno notoriamente composti tra loro si avessero curve di conduttività le quali fossero caratteristiche.

Vennero dapprima costruite isoterme di miscele di soluzioni di sali di comportamento completamente indifferente e con gradi di dissociazione molto vicini o praticamente uguali fra di loro; poi altre con soluzioni di sali con grandi diversità nel grado di dissociazione, per vedere anzitutto quale effetto portassero in tali curve l'alterazione reciproca dei gradi di dissociazione. Poscia vennero esperimentate miscele di soluzioni di sali, che ben sicuramente danno luogo a formazione di composti complessi. Furono mescolate sempre soluzioni equivalenti.

Inoltre per avere un indizio sulla probabile esistenza di complessi vennero calcolati colla semplice regola dei miscugli le condut-

(1) C. B. 1912 I p 1948. Ann. Scient. Univ. Jassy 7 - 101 (1912).
(2) C. B. 1913 II 2080. Journ. Russ. Pys. Ch. *45* – 1429 (1913).
(3) Vol. *73*, II. 1371 (1914).

tività globali delle varie miscele esperimentate e vennero pure calcolate le differenze percentuali tra i valori delle conduttività trovati e calcolati. Questo metodo di calcolo, secondo il quale si considerano le soluzioni singole dei sali a eguali concentrazioni equivalenti come sistemi stabili anche dopo la miscela, dà bensì per miscele di soluzioni di sali del medesimo tipo valori che si avvicinano molto ai calcolati, ma non può dare valori esatti per altre miscele. Tuttavia esso venne adottato per la ragione principale che nessuno degli altri dà valori soddisfacenti, compreso quello empirico di A. A. Noyes (1), il quale ammette che la conduttività di una miscela di sali con un ione in comune, si può calcolare ammettendo che ogni sale abbia il grado di dissociazione che avrebbe quando fosse presente solo in una soluzione nella quale i suoi ioni avessero una concentrazione equivalente a quella del ione comune nella miscela, e perchè è l'unico che si potesse poi applicare alle miscele di sali fusi e solidi.

Le conduttività vennero determinate col solito dispositivo di Kohlrausch. La temperatura di 25° era mantenuta costante mediante un grande termostato ad acqua di Ostwald. Come celle usai il tipo di Kohlrausch per i buoni conduttori e quella di Ostwald per i cattivi conduttori. La capacità di resistenza delle celle venne determinata con soluzioni di cloruro potassico, scrupolosamente purificato, $^1/_{10}$ e $^1/_{50}$ normali.

I sali usati erano in gran parte prodotti purissimi per analisi Kahlbaum, in parte vennero purificati facendoli ricristallizzare. Il titolo delle soluzioni veniva assicurato da determinazioni analitiche.

Pe evitare contrazioni di volume all'atto della mescolanza delle soluzioni, venivano preparate soluzioni più concentrate di quelle che si volevano sottoporre all'esperienza, dalle quali poi si prelevavano quantità nei rapporti desiderati, che, raccolte in un palloncino tarato di conveniente capacità e diluite a segno in quest'ultimo, davano la la miscela alla diluizione voluta.

Prima di eseguire ogni misura mi assicurai che il contenuto della cella avesse raggiunto esattamente la temperatura di 25°.

(1) Technology Quarterly *17-4* **301** (1914).

### I. — Coppie di sali che non danno complessi.

Come tipo di miscele di soluzioni di sali che non si combinano, e aventi gradi di dissociazione assai vicini, vennero esperimentate quelle di cloruro sodico e cloruro potassico a concentrazioni equivalenti. Secondo A. A. Noyes e K. G. Falk, [1] i gradi di dissociazione dei due sali a tali concentrazioni sono approssimativamente eguali. Allo stesso scopo e per le medesimi ragioni vennero esperimentate miscele di soluzioni equivalenti di cloruro di bario e cloruro di stronzio. Fu determinata la conduttività di poche miscele per il fatto che i valori calcolati concordano assai bene coi trovati per entrambi i sistemi. Ritenni più interessante invece per almeno uno di questi sistemi fare esperienze a varie concentrazioni. Perciò vennero esperimentate miscele di cloruro potassico e sodico a $v={}^1/_2$; 1; 2.

I valori ottenuti per le soluzioni dei sali puri e delle miscele sono raccolti nella prima tabella unitamente ai valori calcolati colla regola dei miscugli ed alle differenze percentuali. Non ritenni utile riprodurre graficamente le curve di conduttività per tutte le miscele sperimentate, in quanto che, come risulta dalle tabelle, non sarebbero caratteristiche, e mi sono però limitato a dare quelle che corrispondono ai casi limiti delle varie miscele studiate. Nella tabella I sono raccolti i valori riguardanti le miscele del cloruro sodico col cloruro potassico.

Nella tabella II sono raccolti i dati per le miscele di cloruro di stronzio e di cloruro di bario.

Le differenze percentuali tra i valori calcolati e i trovati per le miscele di cloruro sodico e cloruro potassico sono sempre molto piccole, ed anzi per alcune miscele sono nulle, tantochè esse potrebbero quasi rientrare nei limiti di errore. Tuttavia è da notare che esse sono sempre in meno. I valori trovati delle miscele di cloruro di bario e di stronzio concordano assai bene coi calcolati, per una sola miscela si trovò un valore leggermente superiore.

Nel diagramma a fig. I sono riportati i valori di conduttività di miscele di cloruro sodico e potassico $v=1$.

(1) Journ. Am. Chem. Soc. *24* 454 (1912).

TABELLA I.

*Cloruro sodico e cloruro potassico.*

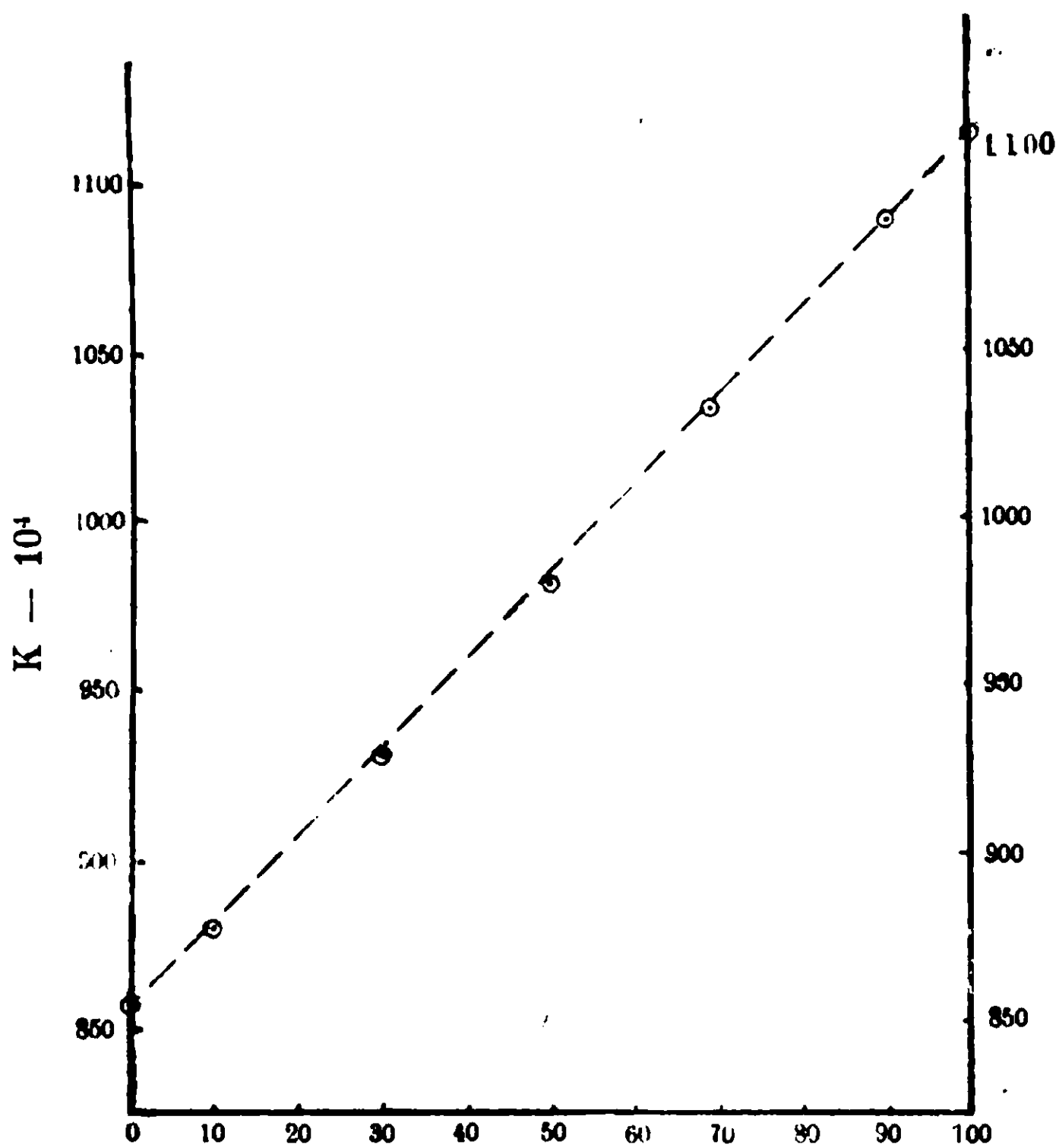
| Equivalenti NaCl | $v = 1/2$ | | | $v = 1$ | | | $v = 2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. % | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. % | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. % |
| 0,0 | 0,2086 | — | — | 0,1118 | — | — | 0,0585 | — | — |
| 10,0 | — | — | — | 0,1092 | 0,1093 | —0,10 | — | — | — |
| 25,0 | 0,1935 | 0,1930 | —0,25 | — | — | — | 0,0552 | 0,555 | —0,54 |
| 30,0 | — | — | — | 0,1036 | 0,1040 | —0,38 | — | — | 0,0 |
| 50,0 | 0,1781 | 0,1786 | —0,28 | 0,0983 | 0,988 | —0,50 | 0,0524 | 0,0524 | — |
| 70,0 | — | — | — | 0,0933 | 0,935 | —0,21 | — | — | — |
| 75,0 | 0,1625 | 0,1630 | —0,30 | — | — | — | 0,0492 | 0,0494 | —0,40 |
| 90,0 | — | — | — | 0,0883 | 0,883 | 0,0 | — | — | — |
| 95,0 | 0,1520 | 0,1520 | 0,00 | — | — | — | — | — | — |
| 100,0 | 0,1487 | — | — | 0,0857 | — | — | 0,0464 | — | — |

equivalenti °/₀ KCl
NaCl+KCl ($v$=1)
FIG. Iª

TABELLA II.

*Cloruro di bario e cloruro di stronzio.*

$v=1$

| Molecole °/₀ $BaCl_2$ | $\varkappa_{25}$ trovato | $\varkappa_{25}$ calcolato | diff. °/₀ |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 0,1320 | — | — |
| 5,0 | 0,1324 | 0,1323 | +0,07 |
| 20,0 | 0,1332 | 0,1332 | 0,0 |
| 25,0 | 0,1335 | 0.1336 | —0,07 |
| 40,0 | 0,1345 | 0,1345 | 0,0 |
| 50,0 | 0,1350 | 0,1353 | —0,2 |
| 60,0 | 0,1357 | 0,1359 | —0,1 |
| 75,0 | 0,1366 | 0,1369 | — 0,2 |
| 90.0 | 0.1382 | 0,1382 | 0,0 |
| 100,0 | 0,1386 | — | — |

Come tipo di miscele di sali che hanno un molto diverso grado di dissociazione, tra i quali è inoltre esclusa la formazione di complessi ([1]), vennero scelti il cloruro ed il solfato sodico. Vennero mescolate soluzioni equivalenti.

TABELLA III.

*Cloruro sodico e solfato sodico.*

$v = 1$

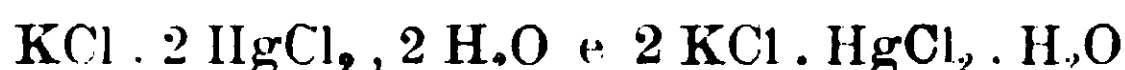
| Equivalenti °/₀ NaCl | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. °/₀ |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 0,0586 | — | — |
| 10,0 | 0,0602 | 0.0613 | —1,4 |
| 25,0 | 0,0643 | 0.0653 | —1,5 |
| 50,0 | 0,0704 | 0,0721 | —2,2 |
| 75,0 | 0,0779 | 0,0789 | —1,2 |
| 90,0 | 0,0821 | 0,0829 | —0,9 |
| 100,0 | 0,0857 | — | — |

Le differenze percentuali sono assai più forti che non per i casi precedenti e arrivano al 2.2 per cento alla miscela contenente egual numero di equivalenti (vedi tabella III).

## II. — Coppie di sali che danno complessi.

Per quanto riguarda le miscele di sali che notoriamente danno luogo alla formazione di complessi vennero scelte quelle che meglio si adattano per la facilità di avere i sali singoli allo stato di purezza o per ragioni di solubilità di questi ultimi; tra queste, le miscele di alogenuri di potassio e sodio con quelli di mercurio e cadmio.

I cloromercurati sono notissimi da molto tempo; la loro esistenza fu confermata con vari metodi da molti esperimentatori; secondo Foote e Levy ([2]) da misure di solubilità risulterebbe la formazione di due composti complessi del cloruro mercurio col cloruro potassico:

$$KCl \, . \, 2\, HgCl_2 \, , \, 2\, H_2O \quad e \quad 2\, KCl \, . \, HgCl_2 \, . \, H_2O$$

([1]) Vedi Seidell. Am. Chem. Journ. *27* - 52 (1902).
([2]) Am. Chem. Journ. *35*-239 (1906).

e di uno solo col cloruro sodico della composizione

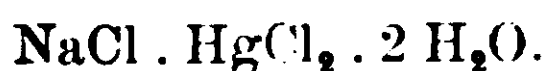
$$NaCl . HgCl_2 . 2 H_2O.$$

Nella tabella IV sono raccolti i dati di conduttività per le miscele di cloruro potassico e mercurico a $v=4$, e nella tabella V quelli delle miscele di cloruro sodico e cloruro mercurico.

TABELLA IV.

*Cloruro potassico e cloruro metallico.*

$v=4$

| Equivalenti °/₀ KCl | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. °/₀ |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 0,00013 | — | — |
| 5,0 | 0,00159 | 0,00171 | —7,0 |
| 10,0 | 0,00312 | 0.00331 | —5,4 |
| 20 0 | 0,00629 | 0.00648 | —2,8 |
| 25,0 | 0,00787 | 0,00807 | —2,5 |
| 35,0 | 0.0110 | 0.0112 | —1,7 |
| 40,0 | 0,0124 | 0,0128 | —3,5 |
| 50,0 | 0.0154 | 0,0160 | —3,7 |
| 60,0 | 0,0188 | 0,0192 | —2,0 |
| 75,0 | 0,0235 | 0,0239 | —1,6 |
| 90 0 | 0,0283 | 0,0287 | —1,4 |
| 95,0 | 0,0296 | 0,0303 | —2,3 |
| 100,0 | 0,0319 | — | — |

Come si vede da queste due tabelle i valori calcolati si scostano molto dai trovati, le differenze percentuali vanno aumentando coll'aumentare della concentrazione di cloruro mercurico.

Delle miscele tra sali alcalini e di cadmio vennero esperimentate quelle del cloruro potassico col cloruro di cadmio e del ioduro potassico col ioduro di cadmio.

La formazione di complessi tra i due primi venne recentemente confermata da C. Cornec e G. Urbain (¹); secondo K. Sudhaus (²) si avrebbe la formazione di due composti $4 KCl . CdCl_2$ e $KCl . CdCl_2 . H_2O$.

(¹) Comp. Rend. *158* 1118 (194).
(²) N. Jahrb. f. Min. G. u. P. *37* Bb. 1 (1914).

Già Jones e Ota [1] e Lindsay [2] trovarono forti deviazioni tra i valori delle conduttività trovati e quelli calcolati per miscele di soluzioni relativamente concentrate dei due sali nei rapporti di $CdCl_2 . KCl$; deviazioni che a grandi diluizioni andavano scomparendo. Nella tabella VI sono raccolti i valori ottenuti da me per soluzioni di con-

TABELLA V.

*Cloruro sodico e cloruro mercurico.*

$v=4$

| Equivalenti °/₀ NaCl | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. °/₀ |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 0,00013 | — | — |
| 10,0 | 0,00248 | 0,00267 | —7,3 |
| 20,0 | 0,00500 | 0,00522 | —4,2 |
| 25,0 | 0.00618 | 0.00640 | —4,7 |
| 30,0 | 0,00751 | 0,00777 | —3,4 |
| 40.0 | 0,00994 | 0,0108 | —3,6 |
| 50,0 | 0,0123 | 0,0128 | —3,9 |
| 60,0 | 0,0149 | 0,0154 | —3,3 |
| 70,0 | 0.0173 | 0,0179 | —3,0 |
| 75,0 | 0,0190 | 0.0192 | —1,0 |
| 90,0 | 0,0288 | 0,0230 | —0,9 |
| 100,0 | 0,0256 | — | — |

centrazioni di un equivalente per litro; la massima differenza trovata raggiunge l'8 °/₀.

Anche tra ioduro di cadmio e ioduro potassico sono noti parecchi composti complessi [3]; Jones e Caldwell trovano grandi differenze tra i valori di conduttività trovati e calcolati a varie diluizioni per soluzioni dei due sali nei rapporti di un composto $2 KJ . CdJ_2$. Ritenni utile per questo sistema eseguire esperienze a varie diluizioni per il fatto che le differenze in meno tra i valori calcolati e i trovati già a $v=2$ sono maggiori che in quelli precedentemente descritti. Vennero mescolate soluzioni equivalenti dei due sali a $v=2$, 8,32.

(1) Am. Chem. Jour. *22*, 11, (1899).
(2) » » » *25*, 64, (1901).
(3) Abegg. Handb. An. Ch. II, 2-498.

La massima differenza fu trovata per la miscela contenente 25 equivalenti per cento di KI per le soluzioni più concentrate. Riportando in un diagramma conduttività-concentrazione i valori ottenuti per tutti questi sistemi nei quali certamente si ha formazione di complessi, non risulta alcun gomito caratteristico alle concentrazioni corrispondenti ad essi, ma una semplice convessità nella curva delle conduttività.

TABELLA VI.

*Cloruro potassico e cloruro cadmio.*

$v=1$

| Equivalenti % KCl | $\varkappa_{25}$ trovato | $\varkappa_{25}$ calcolato | diff. % |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 0.0240 | — | — |
| 5,0 | 0,0281 | 0,0293 | —4,1 |
| 15,0 | 0,0351 | 0,0361 | —2,7 |
| 25,0 | 0,0421 | 0,0459 | —8,2 |
| 40,0 | 0,0548 | 0,0591 | —7,3 |
| 50,0 | 0,0630 | 0,0679 | —7,2 |
| 60,0 | 0,0726 | 0,0766 | —5,2 |
| 75,0 | 0,0862 | 0,0892 | —4,0 |
| 85,0 | 0.0985 | 0,0996 | —1,1 |
| 95,0 | 0,106 | 0,107 | —0,94 |
| 100,0 | 0,1118 | — | — |

Nel diagramma a fig. 2 sono riportati i valori delle conduttività di miscele di ioduro di potassio e di cadmio ($v=2$) per le quali le differenze tra colcolati e trovati raggiungono il massimo valore.

Le miscele di questi due sali vennero già sperimentate da Woitascewsky (l. c.), che arrivò al medesimo risultato.

In realtà la presenza di gomiti evidenti in curve di questo tipo appare possibile solamente quando i due componenti si combinano per dare luogo ad un complesso perfetto, che cioè non sia praticamente dissociato nei suoi componenti, e quindi dalla loro presenza si può concludere per l'esistenza di complessi come nel caso degli acidi complessi studiati da Miolati (l. c.).

TABELLA VII.

*Joduro potassico e joduro di cadmio.*

| Equivalenti % KJ | $v = 2$ | | | $v = 8$ | | | $v = 32$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. % | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. % | $\varkappa_{25}$ trovata | $\varkappa_{25}$ calcolata | diff. % |
| 0,0 | 0,0105 | — | — | 0,00409 | — | — | 0,00171 | — | — |
| 5,0 | 0,0118 | 0,0129 | — 8,4 | 0,00448 | 0,00467 | — 4,5 | 0,00182 | 0,00184 | —1,0 |
| 10,0 | 0,0131 | 0,0154 | —14,8 | 0,00501 | 0,00526 | — 4,7 | 0,00186 | 0,00196 | —2,1 |
| 15,0 | 0,0151 | 0,0179 | —15,6 | 0,00542 | 0,00570 | — 4,9 | 0,00206 | 0,00209 | —1,4 |
| 20,0 | 0,0171 | 0,0204 | —16,0 | 0,00602 | 0,00644 | — 6,9 | 0,00218 | 0,00222 | —1,8 |
| 25,0 | 0,0178 | 0,0229 | —22,3 | 0,00642 | 0,00703 | — 8,6 | 0,00228 | 0,00235 | —3,0 |
| 30,0 | 0,0201 | 0,0253 | —20,4 | 0,00689 | 0,00762 | — 9,7 | 0,00242 | 0,00248 | —2,5 |
| 40,0 | 0,0245 | 0,0303 | —19,0 | 0,00788 | 0,00879 | —10,3 | 0,00267 | 0,00273 | —2,2 |
| 50,0 | 0,0286 | 0,0353 | —18,2 | 0,00896 | 0,00994 | — 9,0 | 0,00284 | 0,00294 | —2,3 |
| 60,0 | 0,0340 | 0,0406 | —16,2 | 0,0102 | 0,0111 | — 8,1 | 0,00318 | 0,00325 | —2,1 |
| 70,0 | 0,0400 | 0,0452 | —14,0 | 0,0116 | 0,0122 | — 4,9 | 0,00346 | 0,00351 | —1,4 |
| 80,0 | 0,0477 | 0,0501 | — 4,7 | 0,0131 | 0,0134 | — 2,2 | 0,00372 | 0,00376 | —1,0 |
| 90,0 | 0,0541 | 0,0551 | — 1,8 | 0,0144 | 0,0146 | — 1,4 | 0,00396 | 0,00402 | —1,4 |
| 100,0 | 0,0601 | — | — | 0,0158 | — | — | 0,00428 | — | — |

Se al contrario il complesso si trova dissociato oltre che nei suoi ioni anche nei singoli sali che lo compongono in quantità relativamente alta, anzichè un gomito si avrà naturalmente un arrotondamento tanto più forte quanto più avanzata è la dissociazione nei suoi componenti del complesso stesso; essendo poi sempre in questi casi

equivalenti $^0/_0$
KI + $^1/_2$ $CdI_2$ ($v$ = 2)

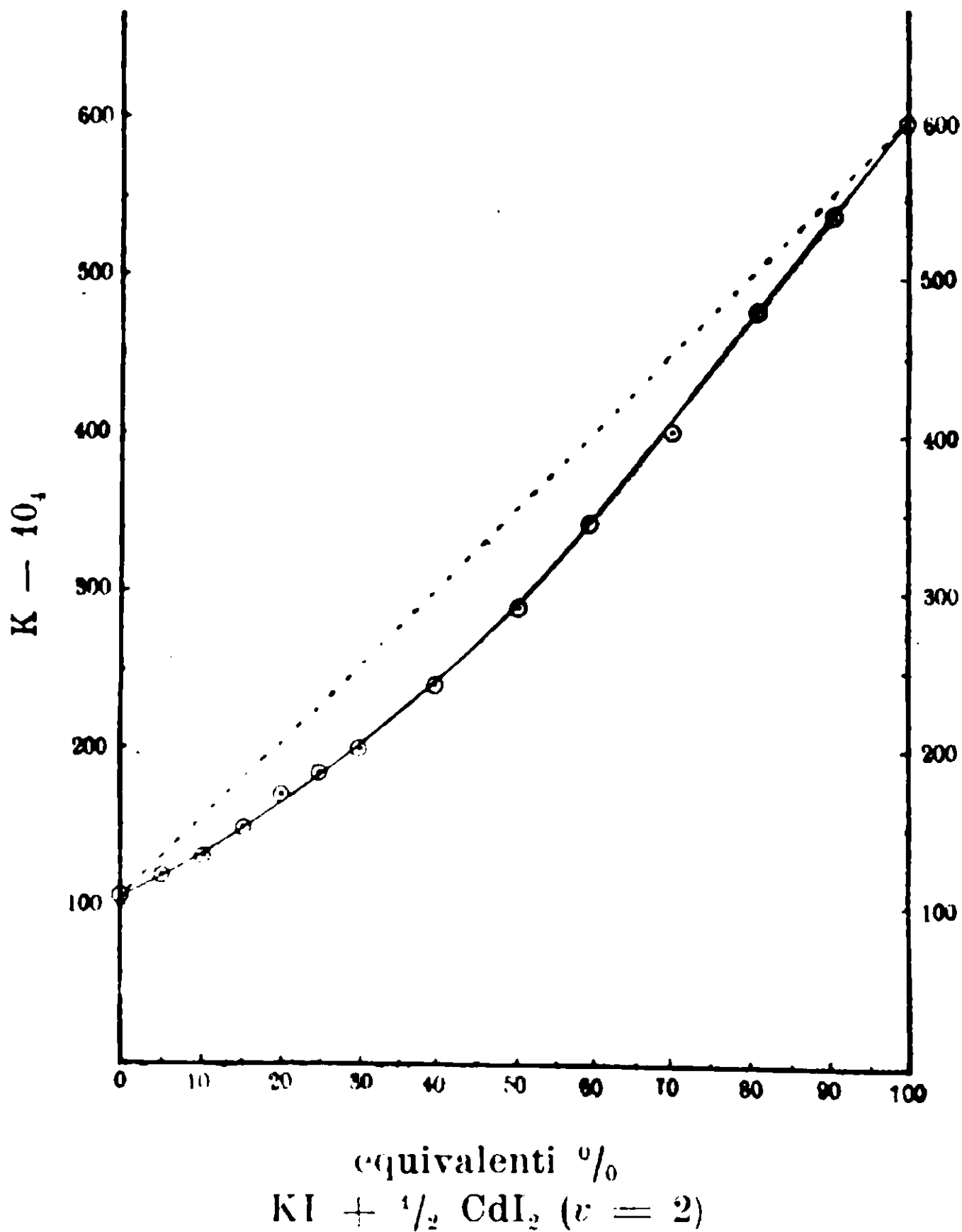



Fig. 2ª

i valori delle conduttività trovati inferiori a quelli calcolati, la curva che riunisce questi valori presenta solamente una convessità. Questa non è tuttavia caratteristica, poichè tale convessità è presentata pure dalle curve di conduttività di miscele dalle quali si può escludere la presenza di complessi, essendo anche in questo caso i valori delle conduttività, benchè in grado molto diverso, inferiori ai calcolati.

Conviene far notare come dall'assenza di gomiti in tali curve non si possa evidentemente concludere per la non esistenza di com-

plessi. Infatti le differenze percentuali tra i valori calcolati e quelli trovati nel caso in cui i sali si combinano sono realmente di gran lunga superiori, a forti concentrazioni, a quelle trovate per miscele di sali che non si combinano, ma tuttavia se da queste si può avere qualche indizio qualitativo della formazione di complessi, riesce tuttavia impossibile ricavarne la composizione esatta, per le ragioni sopradette, specialmente poi nel caso in cui ne esistano di vari tipi

Dai risultati ottenuti pare quindi lecito concludere che nei casi considerati in questo lavoro, i complessi in soluzione si trovino in parte dissociati nei loro componenti. È pure da ritenere, come già Woitacewsky fece osservare, che i risultati ottenuti da Costacescu ed Apostoi siano dovuti ad errori di esperienza.

Padova, Istituto di Chimica Generale della R. Università.

---

## Sulla relazione fra il paramagnetismo dei composti e la forma di combinazione.

Nota di A. QUARTAROLI.

(Giunta il 3 settembre 1916).

Nella presente nota mi propongo di dare un maggior svolgimento, col sussidio di nuove determinazioni, ai concetti già espressi in una nota preliminare [1] sul paramagnetismo in relazione alla forma di combinazione.

In detta nota esponevo una serie di dati dai quali emergeva che il paramagnetismo dei sali è in relazione col rapporto fra le valenze del metallo saturato nel sale e la valenza limite dell'elemento stesso. In seguito a tali considerazioni s'intuiva un'interessante relazione fra la dissimetria delle correnti circolanti negli atomi e una particolare dissimetria chimica, intesa appunto nel senso di una imperfetta saturazione delle valenze, in contrapposizione alla simmetria raggiunta nei composti normali corrispondenti alla forma limite e nei sali complessi riferibili al numero di sei di coordinazione secondo la teoria di Werner.

(1) Gazz. chim. it., 1916, P. I, p. 225.

La ragione per la quale una relazione così semplice ed evidente fra costanti magnetiche e forma di combinazione non è stata messa in evidenza è da attribuirsi a una circostanza che ha fuorviato gli AA. che si sono occupati della suscettività magnetica in relazione alla costituzione chimica, come Wiedemann, Quincke e più recentemente Pascal, Drapier, Feytis ecc. Quando il ferro, il cromo, il manganese raggiungono un grado elevato di ossidazione entrano a far parte, come è noto, di residui acidi, o, riferendoci alle soluzioni, di anioni: ebbene gli AA. suddetti hanno attribuito la bassa suscettività di questi composti appunto al fatto che il metallo fa parte di un residuo acido. Invece lo scarso magnetismo e l'appartenere il metallo al residuo acido sono effetti di una stessa causa: l'elevata forma di ossidazione.

Le ricerche esposte in questa nota mirano appunto a provare tale tesi, a favore della quale d'altronde stava già il fatto da me constatato [1] che certi sali complessi di ferro, manganese e cobalto sono magnetici quanto e forse più dei sali semplici e che non esiste relazione alcuna fra la concentrazione degli ioni metallici liberi (provenienti dalla dissociazione parziale dell'anione complesso) e la suscettività magnetica.

Mi sono proposto anzitutto di ottenere nuovi dati dove si riscontravano lacune nelle ricerche e poi di sottoporre a una verifica diretta le idee espresse determinando la suscettività di certi composti del ferro e del cromo, in parte già da tempo noti, in parte recentemente da me studiati, nei quali, pure essendo questi metalli nella forma trivalente, fanno parte nondimeno di residui acidi.

Secondo le mie previsioni la suscettività di tali composti doveva essere dello stesso ordine di grandezza dei comuni sali ferrici e cromici; secondo il modo di vedere di Pascal e Drapier detti composti dovevano invece essere assai debolmente magnetici.

Una lacuna nella letteratura dell'argomento (a parte le lacune relative a elementi magnetici poco comuni, dei quali non ho potuto per ora occuparmi) la troviamo a proposito degli idrati, i quali rappresentano tuttavia in qualche caso gli unici o almeno i più sicuri rappresentanti di certe forme di combinazioni (come avviene p. es. pel cobalto e nichel), e degli idrati salini, combinazioni assai inte-

[1] Gazz. chim. it., **1914**, P. II, p. 43.

ressanti, perchè, come vedremo, in certi casi costituiscono composti veramente tipici e non semplici combinazioni molecolari dei due idrati.

Qual'è la ragione che mancano determinazioni sugli idrati? Probabilmente ciò è dovuto al fatto che nel mentre di essi, per la loro insolubilità non può determinarsi la suscettività in soluzione, d'altra parte non si possono ottenere che con una quantità d'acqua più o meno notevole che non si può eliminare del tutto senza il pericolo di una parziale trasformazione in ossidi, alla quale può inoltre seguire (come per $Ni(OH)_3$) una riduzione.

Tuttavia non m'è sembrata impossibile la determinazione della suscettività degli idrati fortemente umidi, tenuto il debito conto della frazione d'acqua che resta nella miscela e della suscettività dell'acqua stessa. Filtrando gli idrati precipitati e distendendo ripetutamente il filtro su fogli di carta bibula si può ottenere una poltiglia, sufficientemente omogenea. che introdotta in un tubo non lascia separare acqua alla parte superiore e della quale si può determinare la suscettività col metodo per pesata proposto da Pascal (1).

Secondo questo metodo usato vantaggiosamente da Pascal, Feytis ecc. specie per la determinazione della suscettività di solidi, la sostanza viene introdotta in un tubo sottile da 10 a 30 cm. di lunghezza fino a riempirlo per metà: il tubo viene sospeso a un filo di 60 a 70 cm. di lunghezza attaccato a una bilancia costruita con materiale non magnetico e pende verticalmente fra i poli in modo che la superficie superiore della sostanza sia all'altezza dell'asse dei poli e collocata esattamente fra i poli stessi. Un piatto non magnetico è attaccato alla parte inferiore.

Stabilito l'equilibrio, l'eccitazione dell'elettrocalamita fa traboccare la bilancia dalla parte del tubo se la sostanza è diamagnetica, dall'altra se è paramagnetica; togliendo o aggiungendo pesi al piattello inferiore si ristabilisce l'equilibrio.

Allora se $s$ è la sezione del tubo, H e $H_1$ l'intensità del campo alle estremità della sostanza, X e $X_0$ la suscettività del corpo e dell'aria, F la variazione di peso, si ha

$$F = \frac{X - X_0}{2} (H^2 - H_1^2)s$$

(1) Pascal. Comptes Rendus. CL (1910) 1054.

Sostituendo il corpo in esame con acqua si ha, indicando con F' la variazione di peso, con X' la suscettività dell'acqua

$$F' = \frac{X' - X_0}{2} (H^2 - H_1^2)s$$

donde

$$X - X_0 = \frac{F}{F_1} (X_1 - X_0)$$

relazione indipendente dalle dimensioni dell'apparecchio.

Per altre particolarità di disposizione e per le correzioni e calcoli rimando alla nota sopra citata.

Naturalmente nelle mie esperienze ho dovuto introdurre qualche modificazione. I tubi impiegati erano di circa 15 cm. di lunghezza ed aperti ad ambedue le estremità. Per introdurre la poltiglia fino a metà del tubo operavo nel modo seguente: introducevo la poltiglia stessa in un tubo più largo, munito di stantuffo. Detto tubo era saldato da una parte a un breve tubo della stessa sezione di quello usato nelle determinazioni, col quale veniva collegato con un anello di gomma. Comprimendo lo stantuffo si faceva entrare la poltiglia nel tubo destinato alla determinazione fino a riempirlo per metà. L'omogeneità della poltiglia introdotta in questo tubo è, se non perfetta, sufficiente per lo scopo delle misure.

Tagliando infatti in più parti il tubo e determinando la q. di ferro o di metallo magnetico contenuta nelle diverse porzioni essa resulta proporzionale alla lunghezza delle parti, inoltre ripetute determinazioni magnetiche dànno resultati assai concordanti. Operando nelle condizioni di umidità che saranno riportate volta per volta, non si verifica affatto come temevo dapprincipio (almeno facendo la determinazione poco dopo la carica del tubo) una maggiore concentrazione della sostanza magnetica nella parte più bassa del tubo.

Dopo la carica il tubo viene chiuso alla parte inferiore con una lastrina di vetro assicurata con un po' di mastice.

Fatta la misura della suscettività, si pesa il tubo carico, si estrae la sostanza, si ripesa il tubo e poi su questa quantità nota di poltiglia si determina la percentuale dell'elemento magnetico coi noti metodi ponderali.

### Determinazione della suscettività dell'idrato ferrico.

Ho esaminato anzitutto l'idrato ferrico ottenuto in condizioni differenti e precisamente.

1.) Idrato ferrico ottenuto precipitando a freddo con ammoniaca una soluzione di cloruro ferrico e filtrando dopo 24 ore.

2.) Id. più disseccato lasciando qualche ora la poltiglia su togli di carta da filtro frequentemente rinnovati.

3.) Id filtrando subito dopo la precipitazione.

4.) Id. ottenuto precipitando a freddo con eccesso di idrato potassico.

5.) Id. ottenuto precipitando la soluzione bollente di cloruro ferrico (acidulata con HCl per evitare l'idrolisi) con ammoniaca e filtrando subito.

6.) Id. ottenuto per precipitazione idrolitica (ebollizione di una soluzione di cloruro ferrico).

7.) Idrato ferrico precipitato con ammoniaca e messo il tutto a bollire per 48 ore in apparecchio a ricadere.

I valori della suscettività (moltiplicati per $10^6$) sono riportati nella tabella seguente, insieme alla concentrazione dell'idrato ferrico nella poltiglia, riferito a Fe $^0/_{00}$; ciò per dare un' idea dell' umidità della poltiglia stessa. Il numero d'ordine si riferisce rispett. alle condizioni sopra riportate nelle quali s'è ottenuto l'idrato ferrico.

I valori di K sono calcolati nel modo noto, tenendo conto della frazione di acqua e idrato e della costante $K \cdot 10^6 = 0,72$ dell'acqua.

| | Fe $^0/_{00}$ | K. $10^6$ | | Fe $^0/_{00}$ | K. $10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,5 | 79,9 | 5 | 28,5 | 87,81 |
| 2 | 84,6 | 118.4 | 6 | 243,0 | 28,7 |
| 3 | 37,7 | 58.16 | 7 | 135,0 | 240,0 |
| 4 | 39,5. | 98,0 | | | |

Delle probabili ragioni dei diversi valori di Fe $(OH)_3$ in condizioni diverse, parleremo in seguito; si comprende che ciò è dovuto al diverso grado di polimerizzazione. Si vede però che i valori (eccettuato i casi 6 e 7) sono dello stesso ordine di grandezza degli ordinari sali ferrici.

### Determinazione della suscettività dell'idrato ferroso

Venne ottenuto l'idrato ferroso precipitando solfato ferroso puro con ammoniaca o con idrato potassico ed eseguendo le varie manipolazioni in atmosfera di gas illuminante.

Vennero eseguite diverse prove. Con solfato ferroso e ammoniaca ho ottenuto per $K. 10^6$ valori variabili fra 30 e 60; precipitando con idrato potassico fra 20 e 30. Tali notevoli variazioni si comprendono facilmente. L'idrato ferroso, ossidandosi spontaneamente genera come vedremo idrati salini aventi un enorme suscettività (fino a un centinaio superiore a quella dei sali ferrici). Nonostante le precauzioni prese è inevitabile un'ossidazione minima la quale tuttavia cagionerà variazioni sensibili nei dati ottenuti.

In conclusione però all'idrato ferroso compete una costante certo minore delle costanti dell'idrato ferrico nelle varie forme: resta confermata quindi anche per gli idrati la stessa eccezione riscontrata pei sali di ferro, cioè la minor suscettività dei composti ferrosi di fronte ai ferrici.

### Determinazione della suscettività dell'idrato cromoso e cromico.

L'idrato cromoso venne ottenuto dal cloruro cromoso e idrato potassico colle stesse precauzioni adoperate per l'idrato ferroso.

L'idrato cromico venne ottenuto precipitando solfato cromico con idrato potassico, evitando naturalmente un eccesso di questo ultimo.

Si ottennero i dati seguenti:

| | Cr ‰ | $K. 10^6$ |
|---|---|---|
| Idrato cromoso | 58,7 | 48,5 |
| Idrato cromico | 19,32 | 9,92 |
| » | 27,01 | 20,56 |
| | 31.08 | 26,24 |

Si osserva dunque che per disseccamento della poltiglia cresce notevolmente la suscettività di $Cr(OH)_3$: indizio questo di una trasformazione chimica che avviene nella massa.

Si vede d'altra parte, che in accordo alla regola generale, l'idrato cromoso è più magnetico del cromico.

### Determinazione della suscettività dell'idrato cobaltoso e cobaltico; dell'idrato nicheloso e nichelico.

Si ottennero i dati seguenti:

| | Co $^0I_{00}$ | K. $10^6$ |
|---|---|---|
| Idrato cobaltoso ($CoCl_2$ + KOH) | 72 | 40,6 |
| Idrato cobaltico ($CoCl_2$ + KOH + Cl) | 43 | 25,0 |
| » ossidaz. con persolfato | 48 | 24,5 |
| » » con bromo | 55 | 17 |
| » » con iodo | 45 | 7 |
| » » con ipoclorito | 38 | 8,1 |

Questi risultati appoggiano notevolmente la tesi che la suscettività si abbassa coll'elevarsi della forma di combinazione. E' noto infatti che mentre l'ossidazione con cloro o persolfato in soluzione alcalina porta a $Co(OH)_3$: l'ossidazione con Br, I, ipoloriti portano il cobalto a una forma di ossidazione anche superiore.

Coi sali di nichel si sono ottenuti i seguenti risultati:

| | Ni $^0I_{00}$ | K. $10^6$ |
|---|---|---|
| Idrato nicheloso ($NiCl_2$ + KOH) | 31,1 | 30,9 |
| » nichelico ($NiCl_2$ + KOH + Br) | 34,0 | 12,06 |

i quali confermano anch'essi il principio.

### Determinazione della suscettività dell'idrato manganoso.

La formazione dell'idrato manganico è incerta; probabilmente $Mn_2O_3$ è un idrato salino (manganito manganoso). La determinazione della costante di questo porta a valori variabili, ma ad ogni modo inferiori a quelli dell'idrato manganoso.

Questo venne ottenuto da $MnCl_2$ e ammoniaca o potassa prendendo naturalmente le solite precauzioni per evitare l'ossidazione.

| | Mn $^0I_{00}$ | K. $10^6$ |
|---|---|---|
| Idrato manganoso ($MnCl_2$ + KOH) | 29 | 50 |
| ($MnCl_2$ + amm.) | 32 | 48 |

***

Riassumendo risulta da questa serie di ricerche che la relazione stabilita fra suscettività e forma di combinazione è generalmente seguita: fa eccezione solo l'idrato ferroso, al pari dei sali ferrosi.

Nella seconda serie di ricerche ho determinato la suscettività di quelle combinazioni del cromo e ferro nelle quali pure essendo questi elementi nella forma trivalente, fanno parte di un residuo acido.

E' noto che l'idrato cromico si ridiscioglie in un eccesso di idrato potassico dando una soluzione perfettamente limpida la quale per altro dopo qualche ora (se l'eccesso di idrato non è grandissimo) lascia depositare un'altra forma d'idrato cromico. Determinando subito dopo il ridiscioglimento la suscettività della soluzione (in questo caso è stato adottato il metodo Quincke) si può avere (tenuto conto naturalmente della frazione di acqua e trascurando l'influenza lievissima del solfato potassico generato nella reazione) la suscettività del cromito sodico o potassico.

Pei ferriti non è possibile fare determinazioni in soluzione.

E' vero che l'idrato ferrico è leggermente solubile in un forte eccesso di ammoniaca o potassa, ma la soluzione ottenuta è troppo diluita per consentire misure magnetiche attendibili. Evidentemente la minima energia acida di $Fe(OH)_3$ e la grande insolubilità di quest'ultimo, provocano un'idrolisi pressochè completa del ferrito, anche in presenza di forte eccesso di alcali. Tuttavia si possono ottenere ferriti se questi sono così insolubili da sottrarsi all'azione idrolitica. Sappiamo p. es. che il fosfato tricalcico per la stessa ragione non è decomposto dall'acqua. Ora l'idrato ferrico forma, specie coll'idrato di magnesio delle combinazioni saline alcune delle quali furono da me studiate recentemente [1].

Già il List [2] precipitando cloruro ferrico colla quantità voluta di magnesia ottenne un precipitato bruno corrispondente alla formola $MgO.Fe_2O_3.4H_2O$; Kraut [3] precipitando con potassa una soluzione di cloruro ferrico e cloruro di magnesio ottenne un precipitato bianco, stabile, corrispondente alla formola $6MgO.Fe_2O_3.9H_2O$.

[1] Gazz. Ch. Ital. 1914 — I. pag. 418.
[2] e [3] V. Moissan. Chimie Minerale IV. p. 432.

Per questi idrati poteva nascere il dubbio che si trattasse di miscele perchè l'idrato potassico provoca per se stesso la precipitazione dell'idrato di magnesio. Tuttavia la omogeneità del precipitato risulta dall'analisi di diverse porzioni e dal fatto che precipitando nelle condizioni di Kraut si vedono dapprima nel precipitato delle striature colorate dovute a $Fe(OH)_3$ libero, ma dopo poche ore il precipitato diviene bianchissimo.

Ad ogni modo il dubbio è totalmente escluso pei ferriti di magnesio da me ottenuti aggiungendo a freddo a una soluzione di cloruro ferrico, cloruro di magnesio e cloruro ammonico (quest'ultimo in quantità più che sufficente per impedire la precipitazione dell'idrato di magnesio) dell'ammoniaca; dapprima il precipitato è rosso bruno, ma poi diventa sempre più chiaro, anzi bianchissimo se l'eccesso del cloruro di magnesio sul cloruro ferrico è sufficente.

Ma si può fare anche di meglio allo scopo di ottenere più rapidamente del ferrito di magnesio bianchissimo e di una grande omogeneità. Nel caso sopra detto è $Fe(OH)_3$ che precipita subito e che poi si combina lentamente colla magnesia. Ora il precipitato amorfo di idrato ferrico ha senza dubbio una notevole superfice, ma se si può operare in modo ch'essa sia di gran lunga maggiore, più rapida e completa sarà l'addizione della magnesia. Se, com'è riportato nel mio lavoro sopracitato, a una soluzione ammoniacale di cloruro ferrico in presenza di citrato o tartarato ammonico, si aggiunge un grande eccesso di miscela magnesiaca, avviene una singolare reazione. Il sale di magnesio, forse per azione catalitica produce una trasformazione molecolare del sale complesso in sale basico insolubile: allora i gruppi ferro-ossidrilati del sale basico il quale si trova allo stato colloidale e presenta quindi un'enorme superficie, assorbono rapidamente magnesio in quantità fortissima e avviene la precipitazione di un ferrito di magnesio bianchissimo, omogeneo, contenente anche piccole quantità di sostanza organica trascinata nella precipitazione.

**Risultati ottenuti coi cromiti.**

Le determinazioni, eseguite come s'è detto col metodo di Quincke danno

| | |
|---|---|
| $Cr_2(SO_4)_3$ (in soluzione) | R. $10_9$ = 25,9 |
| Cromito potassico | » 23,2 |
| Cromito sodico | » 23,3 |

### Risultati ottenuti coi ferriti.

Le determinazioni vennero eseguite con lo stesso metodo indicato per gli idrati.

I ferriti che indicherò con 2, 3, 4, 5 furono ottenuti precipitando una soluzione di cloruroferrico (34,84 Fe $^0/_{00}$) con ammoniaca, in presenza di miscela magnesiaca aggiunta in precedenza.

A 30 cc. di soluzione di cloruro ferrico si aggiunsero rispett. (nelle esperienze 2, 3, 4, 5), 100, 200, 400, 1000 cc. di miscela magnesiaca; poi 50 cc. di ammoniaca concentrata.

Le esperienze 6, 7 si riferiscono al ferrito di magnesio ottenuto dalla soluzione con citrato ammonico o tartarato ammonico colle modalità indicate nella mia nota dianzi citata.

Le esperienze 8, 9 si riferiscono a ferriti ottenuti precipitando con idrato potassico soluzioni contenenti le quantità volute di cloruro ferrico e cloruro di magnesio, come operò Kraut.

In tutti i casi la filtrazione veniva fatta 24 ore dopo.

La composizione dei precipitati umidi ottenuti, sui quali venne poi eseguita la determinazione della suscettività, è data dalla tavola seguente, riferendo a mille parti:

| | | $Fe_2O_3$ | MgO | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| Ferrito | 2 | 17,80 | 8,64 | 973,56 |
| » | 3 | 11,30 | 17,51 | 971.19 |
| » | 4 | 8,37 | 19,10 | 972,53 |
| » | 5 | 10,49 | 25,00 | 964,06 |
| » | 6 | 6,00 | 28.51 | 965,49 |
| » | 7 | 4,43 | 15,00 | 980,57 |
| » | 8 | 8,29 | 23,90 | 948,81 |
| » | 9 | 25,80 | 33.20 | 941,00 |

Per i precipitati 6 e 7 è calcolato come acqua anche un pò di sostanza organica, ciò che non ha che influenza trascurabile nel calcolo della suscettività.

Le costanti magnetiche, calcolate al solito tenendo conto della frazione di acqua sono riportate nella tavola seguente. Ad esse è

premesso il dato per $Fe(OH)_3$ ottenuto nelle stesse condizioni dei ferriti, cioè precipitando a freddo il sale ferrico con ammoniaca.

| | $K.10^6$ | | | $K.10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| Idrato ferrico | 79,9 | Ferrito | 6 | 160,0 |
| Ferrito 2 | 54,6 | » | 7 | 240,4 |
| » 3 | 74,5 | » | 8 | 125,2 |
| » 4 | 123,0 | » | 9 | 62,7 |
| » 5 | 135,1 | | | |

Dunque si vede anzitutto che la suscettività dei ferriti è sempre notevole; talora di poco più bassa a quella degli ordinari sali ferrici, talora notevolmente più alta, ciò che succede di preferenza nei ferriti più ricchi di magnesio.

Avrei potuto eseguire ricerche su combinazioni saline del nichel e del cobalto nelle quali questi elementi fanno parte del residuo acido. Se non che tali combinazioni sono riferibili probabilmente all'elemento tetravalente nella quale forma già, come s'è visto per gli idrati, la suscettività dev'essere bassissima anche nei composti normali, inoltre tali composti si ottengono per via secca e a temperatura elevata e quindi i dati non sarebbero confrontabili con quelli sopra riportati, riferiti tutti a composti ottenuti per via umida, ma piuttosto coi dati relativi ad ossidi normali e salini dei quali non mi sono per ora occupato.

Come conclusione di questa seconda serie di esperienze si desume dunque che l'appartenere il metallo magnetico a un residuo acido (o riferendoci ai cromiti potremmo dire anche a nn anione) non annulla affatto e nemmeno riduce notevolmente la suscettività, la quale anzi in qualche caso è aumentata. Se cromati, permanganati, manganati ecc. sono pochissimo magnetici ciò non dipende che dall'elevata forma di combinazione del cromo, manganese o ferro. Come s'è detto l'entrare in un residuo acido e dare un composto poco magnetico sono effetti entrambi di questa causa e i due fenomeni non sono affatto l'uno causa dell'altro.

**Sull'eccezione dei sali di ferro e rame - Comportamento degli idrati salini.**

Riassumendo le considerazioni sui fatti già noti riportati nella mia nota preliminare e i nuovi dati esposti in questa nota, risulta che pure essendo in generale provata la relazione, tuttavia noi ri-

scontriamo una gràve eccezione nel comportamento dei sali ferrosi e ferrici e dei sali rameosi e rameici. I sali ferrosi sono meno magnetici dei ferrici; i sali rameosi poi sono diamagnetici mentre i rameici sono leggermente magnetici. Aggiungiamo che al singolare comportamento dei composti del ferro fa riscontro, come esporremo in quest'ultimo capitolo un comportamento altrettanto singolare dei così detti idrati salini di questo elemento.

Queste eccezioni m'hanno portato ad esaminare se eventualmente si sono dei casi in cui nel determinare la forma di di combinazione si possa incorrere in errori e se la relazione da me stabilita fra forma di combinazione e suscettività magnetica, possa servire di guida per scoprire particolarità di costituzione non facilmente rilevabili per via chimica.

Nello stabilire la forma di combinazione si possono effettivamente presentare dei dubbi per dirimere i quali non è sempre sufficiente il comportamento chimico e che perciò hanno dato origine a pareri disparati.

Per esempio cognizioni incerte si hanno sulla costituzione dei così detti idrati salini i quali appunto sono formati con particolare facilità dagli elementi magnetici. Per gli idrati del tipo $R(OH)_2 . R(OH)_3$ può nascere semplicemente il dubbio se si tratti di combinazioni molecolari (cioè di un'unione labile tra i due idrati) o di tipi particolari di combinazione o talora semplicemente di mescolanze.

Ma vi sono dei casi in cui gli idrati salini possono simulare un composto a tipo semplice come p. es. i composti $R(OH)_2 . R(OH)_3$ che possono confondersi con composti $R(OH)_3$. Basti accennare alle questioni sulla composizione di $Mn_2O_3$ (ossido manganico o manganito manganoso?) e in generale dei sali $MnX_3$, ritenuti da Fremy come corrispondenti al tipo $MnX_2 . MnX_4$ mentre altri AA. p. es. il Treadweall lo negano. Questioni analoghe furono sollevate per $Ni_2O_3$ e $Co_2O_3$.

Un'altra questione importantissima per la valutazione della forma di combinazione è il modo col quale va interpretata la formola raddoppiata di certi sali. E' noto che uno dei primi tentativi per spiegare la valenza variabile di certi metalli è stato quello di ammettere la formazione di semplici o molteplici legami fra due atomi del metallo stesso. Tale tentativo è stato infecondo e in molti casi

smentito dalla determinazione stessa del peso molecolare che non giustifica il raddoppiamento della formola, come p. es. si è verificato pel cloruro ferroso e stannoso, protocloruro d'iridio e per gli acetonilacetonati di ferro, manganese cobalto e ferro. Ciò non pertanto per alcuni sali come cloruro ferrico, composti rameosi e mercurosi cloruro di argento ecc. si ha effettivamente peso molecolare doppio di quello corrispondente alla formola più semplice. Quale è il significato della formula doppia? E' chiaro che non trattandosi di un fatto generale, non può riprendersi in considerazione il tentativo sopra citato di spiegare le variazioni della valenza. Ma il fenomeno è significante perchè indica una particolarità di costituzione per la quale tali sali si scostano dagli altri a molecola semplice, e su tale concetto sono fondati vari tentativi isolati per determinare la costituzione di tali sali: ricorderò p. es. l'ipotesi che $Fe_2Cl_6$ si possa considerare come sale ferrico di un acido esacloroferrico. Tale ipotesi sarebbe in contraddizione anche maggiore coll' elevate costanti magnetiche del cloruro ferrico.

Alcuni AA. e trattatisti danno ancora una formula di costituzione stabilendo un legame fra i due atomi metallici e ciò può a mio credere giustificarsi se si considera non come un'applicazione del tentativo sopra detto, ma come la rappresentazione di un fatto altrettanto eccezionale quanto quello dei perossidi, nei quali appunto (propriamente o no) si stabilisce un legame fra due atomi di ossigeno. Infatti una certa analogia v'è innegabilmente tra queste combinazioni e i perossidi; questi hanno un atomo di ossigeno debolmente legato che perdono facilmente per riscaldamento o per azione degli acidi; $Hg_2Cl_2$, $Hg_2O$ ecc. emettono facilmente metallo libero e i sali rameosi per azione degli acidi diluiti mettono in libertà in parte del rame metallico.

In altre parole in questi composti a formola doppia v'è uno dei due atomi metallici più debolmente legato. Ora Feytis ha stabilito che quanto più due sostanze sono labilmente combinate tanto più si accosta la suscettività molecolare del composto alla somma delle suscettività delle sostanze componenti. Tenendo presente un tale fatto noi potremo comprendere perchè p. es. $Fe_2Cl_6$ sia più magnetico di quanto si potrebbe aspettare in base alla regola generale e $Cu_2Cl_2$ meno. Infatti il ferro elemento è molto più magnetico dei suoi com-

posti; il rame invece è diamagnetico mentre i suoi sali normali, cioè i rameici sono magnetici. In questi composti v'è un atomo di metallo che per essere più debolmente legato s'accosta più o meno alle costanti del metallo, o per dir meglio dà un contributo più accosto alle costanti del metallo: onde si ha un esaltamento in Fe $Cl_6$, una depressione in $Cu_2Cl_2$.

Più genericamente la spiegazione del fatto potrebbe essere prospettata così: collo stabilirsi di legami fra gli atomi metallici, nei suddetti composti a formola doppia, ci avviciniamo probabilmente, più o meno, alle condizioni che si realizzano nella molecola degli elementi stessi allo stato libero: quindi si ha un esaltamento nella suscettività se trattasi di elemento fortemente magnetico (ferro): un abbassamento se l'elemento è diamagnetico (rame).

Questo modo di vedere è appoggiato dallo studio delle proprietà magnetiche dei così detti idrati salini ferroso-ferrici. La determinazione della suscettività ci mostra che a differenza di altri idrati salini essi non hanno costanti magnetiche intermedie fra quelle dei due idrati come se fossero combinazioni molecolari o mescolanze dei due idrati stessi; essi hanno costanti elevatissime, quasi dello stesso ordine di grandezza di quella del ferro metallico. Essi perciò debbono costituire tipi specialissimi e caratteristici di composti nei quali parte degli atomi di ferro mantengono quasi inalterata la loro individualità e danno lo stesso contributo che se fossero allo stato di ferro libero.

Non mi consta che su questi idrati salini siano state eseguite misure speciali delle costanti magnetiche, solo ho trovato qualche accenno al forte magnetismo di questi composti in vecchi lavori (1838) relativi a questi idrati.

Per le esperienze sono partito da due soluzioni titolate di cloruro ferrico e solfato ferroso, colle quali facevo mescolanze dei 2 sali nelle proporzioni volute. La mescolanza si precipitava a freddo con eccesso di idrato potassico; il precipitato veniva filtrato 24 ore dopo.

I precipitati ottenuti con eccesso di cloruro ferrico sono grigi; neri quando non v'è un forte eccesso di uno dei due sali; verdastri quando eccede il sale ferroso. Non contengono ferro metallico non spostando nè rame, nè mercurio da soluzioni di solfato di rame o di cloruro mercurico.

I dati sotto riportati furono ottenuti operando nel modo solito. Data l'enorme suscettività di questi composti s'è adoperato un campo debole e tenuto i poli assai discosti. Ciò porta a una minore omogeneità del campo. tuttavia la relativa esattezza dei dati ottenuti è sufficente a dare un'idea della elevatissima costante di questi composti e le proporzioni fra Fe''' e Fe'' necessarie a ottenere i valori più elevati.

Il rapporto fra Fe''' e Fe'' è indicato sulla tavola seguente riferendo a 100 di Fe''', insieme ai dati magnetici corrispondenti

| Fe''' | Fe'' | $K\,10^6$ | Fe''' | Fe'' | $K\,10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 15,7 | 1082 | 100 | 213 | 5877 |
| » | 35,5 | 5264 | » | 231 | 2246 |
| » | 56,7 | 10000 | » | 569 | 451 |
| » | 60,8 | 10020 | » | 1270 | 251,5 |
| » | 142,0 | 6191 | | | |

Ricorderò che il valore di $K\,10^6$ nei sali ferrici non supera mai 100.

Precipitando solfato ferroso con ammoniaca e dibattendo all'aria il precipitato verde diviene lentamente grigio poi quasi nero. Determinando la suscettività del precipitato si ottengono i dati seguenti:

| | | |
|---|---|---|
| Filtrazione quasi immediata. . . . | $K\,.\,10^6$ | = 1148 |
| » dopo 2 ore. . . . . . . | » | = 3657 |
| » dopo 6 ore. . . . . . . | » | = 4936 |
| » dopo 24 ore . . . . . . | » | = 7790 |

Quest'ultimo valore resta pressochè stazionario anche dopo un tempo maggiore.

È interessante notare che precipitando il solfato ferroso con idrato potassico anzichè con ammoniaca, avviene bensi lentamente l'ossidazione dell'idrato ferroso ma questo passa direttamente ad idrato ferrico senza la formazione degli idrati salini fortemente magnetici: le misure della suscettività stanno a provarlo.

Evidentemente nella molecola degli idrati salini magnetici v'è un numero di atomi di ferro anche maggiore che nei composti ferrici, collegati in modo da realizzare, mediante legami stabiliti fra gli atomi

metallici, quelle condizioni che si hanno nella molecola del ferro metallico solido; in altri termini in questi composti v'è una parte del ferro assai labilmente legato alla restante molecola e perciò, secondo il principio stabilito da Feytis le proprietà magnetiche s'accostano assai a quelle del ferro (sia per l'elevata suscettività che pel manifestarsi, nel modo più evidente, dei fenomeni dell'induzione magnetica), come del resto s'accosta l'aspetto che ricorda quello del ferro porfirizzato.

Dunque a mio credere questi composti, forse impropriamente detti *idrati salini* sono combinazioni in cui il ferro si trova nelle stesse condizioni dell'ossigeno nei perossidi e che perciò si potrebbero chiamare per analogia *idrati permetallici*.

È significante il fatto che il nichel e il cobalto i cui sali ordinari non hanno formola doppia, non danno neppure idrati salini fortemente magnetici, nonostante che i due metalli liberi siano fortemente magnetici. Evidentemente detti metalli non hanno tendenza, qualora siano combinati, a stabilire quei legami reciproci che tendono a riavvicinare le proprietà magnetiche dei composti a quelle del metallo. Infatti preparando gl'idrati salini di questi metalli per via umida, coi metodi indicati dagli AA. non si hanno mai composti più magnetici degli idrati puri.

Per esempio precipitando soluzioni di cloruro di cobalto o di nichel con idrato potassico in presenza di un difetto di acqua di bromo, si ottengono pei precipitati ottenuti costanti di suscettività intermedie fra quelle degli idrati nella forma bivalente e quelle più basse degli idrati nella forma trivalente.

**Pisa — Laboratorio di chimica del R. Istituto Tecnico.**

# Gli ammoniacati dei sali d'argento.

## Nota II di G. BRUNI e G. LEVI.

Giunta il 29 giugno 1916.

In una nota precedente [1] abbiamo trattato degli ammoniacati dei sali d'argento di acidi inorganici e di acidi organici. In base a numerosi risultati ottenuti da autori precedenti e da noi siamo arrivati alla conclusione che per i sali di alcuni acidi monobasici di elementi imparivalenti (cloridrico, bromidrico cloroso, clorico, perclorico, bromico. permanganico. nitroso e nitrico) il numero di molecole di $NH_3$ combinate sale a 3 per ogni atomo di argento, mentre per la grande maggioranza degli acidi non si raggiunge questo limite, ma si forma solo il composto con $2NH_3$ per ogni atomo di argento. Molti dei sali di acidi inorganici formano anche complessi con un numero minore di molecole di ammoniaca.

Per i sali di acidi inorganici finora studiati si ha una completa regolarità, formando essi un solo ammoniacato e cioè quello con $2NH_3$ per ogni atomo di argento, qualunque sia la loro energia, o basicità. Tutti i sali esperimentati finora derivano da acidi che contengono solo carbonio, idrogeno e ossigeno, oppure, oltre a questi, gruppi sostituenti elettronegativi. In questa nota ci occupiamo degli ammoniacati dei sali di acidi contenenti nella molecola il gruppo $NH_2$ (amminico o ammidico) ed inoltre dei composti argentici di talune ammidi ed immidi acide.

Uno di noi, assieme a Fornara [2], ha dimostrato alcuni anni or sono che i sali di rame e di nichel di alcuni $\alpha$-amminoacidi si comportano come sali cupriammonici o nichel-ammonici e che cioè i gruppi $-NH_2$ posti in posizione $\alpha$ agiscono analogamente a molecole di ammoniaca, formando dei veri sali metallammonici, che sono in questo caso dei complessi interni. H. Ley [3] ha confermato questi risultati, che ha esteso ai sali di altri metalli.

Si poteva quindi supporre che anche nei sali d'argento di acidi ammidati o comunque contenenti azoto ammidico o immidico, i gruppi

(1) Atti Istituto Veneto, 75, II (1915-16).
(2) Gazz. Chim., *34* (II), 519 (1904).
(3) Ber. *42*, 354, 3894 (1909).

relativi potessero tener luogo di molecole di ammoniaca, diminuendo di altrettante il numero di quelle che verrebbero assorbite per formare l'ammoniacato.

Gli ammoniacati dei sali d'argento di questi acidi erano quasi totalmente sconosciuti, abbiamo quindi dovuto prepararli col metodo dell'assorbimento dell'ammoniaca gassosa già descritto alla nota precedente. Per tutti i sali studiati abbiamo sperimentato a 10° e a —18°.

La determinazione dell'ammoniaca assorbita venne sempre eseguita (salvo per l'ammidosolfonato) per distillazione con magnesia precipitata di fresco che, come abbiamo potuto verificare, non elimina in nessun caso l'azoto ammidico e immidico.

### 1. *Ammidosolfonato di argento.*

Fu da noi preparato per doppio scambio fra solfato d'argento e ammidosolfonato di bario seguendo il metodo di Berglund (¹). La soluzione filtrata viene concentrata a bagno maria mantenuto a moderato calore; per raffreddamento il sale si separa in bei cristalli aghiformi. All'analisi si ottenne:

| Sostanza impiegata | AgCl pesato | % Ag trovato | Calcolato per $NH_2SO_3Ag$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,5092 | gr. 0,3564 | 52,68 | 52,89 |

Il sale secco da noi ottenuto fu saturato con ammoniaca gassosa sia a + 10° che a — 18°.

| | Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $NH_2SO_3Ag$ $2NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| + 10° | gr. 0,5250 | 51,0 | 14,20 | 14,31 |
| + 10° | » 0,6603 | 64,3 | 14,22 | |
| — 18° | » 0,5903 | 59,7 | 14,68 | |
| — 18° | » 0,6928 | 67,2 | 14,17 | |

(¹) Om Amidosulfonsyra pag. 22. Ristampato in Acta Universitatis Lundensis *13* (1876-77) e citata in Gmelin-Kraut V-2, 1392 (1914).

Dalle analisi riportate risulta che si forma il composto $NH_2SO_3Ag$ . $2NH_3$ sia operando a temperatura ambiente che a — 18°.

La titolazione dell'ammoniaca può eseguirsi con acido solforico $N/_{10}$ sull'ammoniacato disciolto in acqua poichè l'ammidosolfonato d'argento reagisce perfettamente neutrale.

2. *Glicocolla argentica.*

Più comodamente che col metodo di Curtius ([1]) e con migliore rendimento si prepara il sale argentico della glicooolla trattando con idrato sodico (1 mol.) una soluzione contenente 1 mol. di $AgNO_3$ e 1 molecola e $^1/_4$ di glicocolla. Il precipitato cristallino ottenuto si ricristallizza dall' acqua calda addizionata di un po' di glicocolla ; questo metodo si presta assai bene anche alla preparazione dei sali d'argento dell' α-alanina e della succinimmide ; in tal modo Ley e Schaefer ([2]) prepararono il sale d'argento di quest'ultima.

Il sale seccato a 70° diede all'analisi :

| Sostanza impiegata | Ag pesato | °/₀ Ag trovato | Calcolato per $NH_2CH_2COOAg$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,2461 | gr. 0,1459 | 59,29 | 59,31 |

L'azione dell'ammoniaca secca sul sale argentico della glicocolla a 10° conduce alla formazione del composto $NH_2CH_2COOAg$ . $NH_3$ come risulta dalla seguente analisi :

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | °/₀ $NH_3$ trovato | Calcolato per $NH_2CH_2COOAg$ $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0 3405 | 19,0 | 8,68 | 8,56 |

([1]) J. f. prakt. Chem., [2] *26*, 164 (1882).
([2]) Ber. *39*, 1259 (1906).

a —18° si forma invece il composto $NH_2CH_2COOAg . 2NH_3$ :

| | Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $NH_2CH_2$ $COOAg . 2NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| I | gr. 0,2424 | 27,5 | 16,19 | 15,78 |
| II | » 0,4874 | 56,1 | 16,39 | |

La prima analisi si riferisce al sale seccato a 70° e la seconda al sale seccato nel vuoto a temperatura ordinaria.

3. *α-Alanina argentica.*

Si prepara in modo perfettamente analogo al sale di glicocolla e si presenta in cristalli incolori raggruppati a rosetta ; l'analisi del sale seccato a 80° diede :

| Sostanza impiegata | Ag pesato | % Ag trovato | Calcolato per $CH_3CH(NH_2)$ $COOAg$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,6045 | gr. 0,3304 | 54,66 | 55,06 |

Saturato con ammoniaca gassosa a 10° diede luogo alla formazione del composto $CH_3CH(NH_2)COOAg . NH_3$.

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $CH_3CH(NH_2)$ $COOAg . NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,3492 | 17,5 | 7,86 | 8,00 |

A —18° si ottiene pure il composto con $1NH_3$ operando sul composto seccato a 80° come risulta dalla analisi indicata con I. Agendo invece sul composto seccato nel vuoto a freddo si giunge (molto lentamente) a fissare quasi tanta ammoniaca quanto corrisponde al composto con $2NH_3$.

| | Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $CH_3CH(NH_2)COOAg.2NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| I | gr. 0,5336 | 28,7 | 8,89 | 14,81 |
| II | » 0,3326 | 30,5 | 13,51 | |

4. *Orto-amminobenzoato di argento.*

Si ottiene per doppio scambio fra l'o-amminobenzoato d'ammonio e nitrato d'argento [1]. Seccato nel vuoto diede all'analisi :

| Sostanza impiegata | Ag pesato | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_6H_4(NH_2)COOAg$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,4382 | gr. 0,1930 | 44,04 | 44,22 |

Saturato con ammoniaca gassosa a 10° diede il seguente risultato :

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_6H_4(NH_2)COOAg.NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,2951 | 15.2 | 6,47 | 6,53 |

E a —18° :

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_6H_4(NH_2)COOAg.2NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,2664 | 19,4 | 11,03 | 12,15 |

[1] Liebig. Lieb. Ann., *39*, 91.

da cui si deduce che mentre a 10° si forma il composto $C_6H_4(NH_2)COOAg . NH_3$, a —18° si fissa quasi tanta ammoniaca quanta ne corrisponde alla formazione del composto $C_6H_4(NH_2)COOAg.2NH_3$.

### 5. *Aspartato di argento.*

La soluzione di aspartato d'ammonio trattata con nitrato d'argento dà un precipitato amorfo, che digerito in seno al liquido a bagno maria diviene rapidamente cristallino.

Seccato a 105° diede all'analisi:

| Sostanza impiegata | Ag pesato | % Ag trovato | Calcolato per $C_4H_5O_4NAg_2$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,2543 | gr. 0,1591 | 62,56 | 62,21 |

L'azione dell'ammoniaca secca a 10° conduce alla formazione del composto $C_4H_5O_4NAg_2,3NH$

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_4H_5O_4NAg_2.3NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,2872 | 23,1 | 12,05 | 12,84 |

A —18° si ottiene il composto $C_4H_5O_4NAg_2.4NH_3$:

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_4H_5O_4NAg_2.4NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,4438 | 56,0 | 17,68 | 16,42 |

### 6. *Asparagina argentica.*

L'ossido d'argento si discioglie in asparagina per digestione a caldo in soluzione acquosa. La soluzione avuta lascia depositare, per evaporazione nel vuoto su acido solforico fuori dell'azione della

luce, il sale (¹) in cristalli incolori. Seccato nel vuoto diede all'analisi :

| Sostanza impiegata | Ag pesato | % Ag trovato | Calcolato per $C_4H_7O_3N_2Ag$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,5853 | gr. 0,2633 | 44,90 | 45,15 |

Con ammoniaca secca a 10° si ottiene il composto $C_4H_7O_3N_2Ag . NH_3$ :

| Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_4H_7O_3N_2Ag . NH_3$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,4799 | 17,7 | 5,90 | 6,65 |

Operando a —18° si ha il composto $C_4H_7O_3N_2Ag . 2NH_3$.

| | ostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_4H_7O_3N_2Ag$ $2NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| I | gr. 0,2986 | 27,0 | 13,35 | 12,77 |
| II | » 0,3788 | 32,0 | 12,58 | |

La prima analisi si riferisce al sale seccato a 80° e la seconda al sale seccato nel vuoto a freddo.

### 7. *Benzammide argentica.*

La ottenemmo secondo il metodo di Tafel e Enoch (²) trattando con idrato sodico una soluzione acquosa bollente contenente 1 mol. di benzammide per una di nitrato d'argento.

Il sale seccato nel vuoto diede all'analisi :

(¹) Dessaignes e Chautard. N. Journ. Pharm. *13,* **245**. Riferito in Gmelin. Org. Chem. II, **365** (1852).

(²) Ber. *23*, **104** (1890).

| Sostanza impiegata | Ag pesato | % Ag trovato | Calcolato per $C_7H_6ONAg$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,4688 | gr. 0,2216 | 47,27 | 47,33 |

Con ammoniaca gassosa dà, luogo per assorbimento diretto, al composto $C_7H_6ONAg . NH_3$, sia operando a 10° che a —18°.

| | Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_7H_6ONAg$ $NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| + 10° | gr. 0,2843 | 11,6 | 6,48 | 6,95 |
| — 18° | » 0,4410 | 20,0 | 7,16 | |

8. *Succinimmide argentica.*

Fu ottenuta col metodo di Ley e Schaefer [1]; seccata a 90° diede all'analisi :

| Sostanza impiegata | Ag pesato | % Ag trovato | Calcolato per $C_4H_4O_2NAg$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,6205 | gr. 0,3233 | 52,10 | 52,39 |

Per azione dell' ammoniaca gassosa si ottiene il composto $C_4H_4O_2NAg . NH_3$ tanto a 10° come a —18°.

| | Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | % $NH_3$ trovato | Calcolato per $C_4H_4O_2NAg$ $NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| + 10° | gr. 0,4534 | 20,8 | 7,26 | 7,64 |
| — 18° | » 0,3483 | 17,7 | 7,95 | |

Laurent e Gerhardt [2] avevano preparato questo composto per

[1] Loc. cit.
[2] J. f. prakt. chem. *47*, 71 (1849).

evaporazione di una soluzione ammoniacale di succinimmide argentica.

### 9. *Ftalimmide argentica.*

La ottenemmo per precipitazione del sale potassico corrispondente con nitrato d'argento secondo Landsberg (1). Seccata su acido solforico risultò all'analisi:

| Sostanza impiegata | Ag pesato | °/₀ Ag trovato | Calcolato per $C_8H_4ON_2Ag.\frac{1}{2}H_2O$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,5606 | gr. 0,2234 | 40,71 | 41,03 |

Il sale seccato per parecchie ore in stufa a 120° fino a peso costante, sottoposto poi all'azione dell'ammoniaca gassosa diede luogo alla formazione del composto $C_8H_4O_2NAg.2NH_3$ operando sia a 10° che a -18°.

| | Sostanza impiegata | cc. $H_2SO_4N/_{10}$ | °/₀ Ag trovato | Calcolato per $C_8H_4O_2NAg.2NH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| + 10° | gr. 0,4611 | 32,0 | 10,81 | 11,83 |
| — 18° | » 0,6258 | 48,5 | 11,67 | |

### 10. *Urea argentica.*

Preparammo questo composto secondo Mulder (2) trattando con alcali una soluzione di nitrato d'argento e di urea, quest'ultima in forte eccesso. Essiccato nel vuoto e analizzato diede:

| Sostanza impiegata | Ag pesato | °/₀ Ag trovato | Calcolato per $CO(NH)_2NAg_2$ |
|---|---|---|---|
| gr. 0,5787 | gr. 0,4545 | 78,54 | 78,80 |

Questo sale non fissa l'ammoniaca gassosa e secca nemmeno in piccola quantità; sia operando a 10° che a —18°.

### Riassunto.

Raccogliamo nella seguente tabella i composti preparati, secondo il rapporto fra le molecole di ammoniaca fissata e gli atomi d'argento presenti nella molecola del sale.

(1) Lieb. Ann. *215*, 184 (1882).
(2) Ber. *6*, 1019 (1878).

| Numero d'ordine | ACIDO | Temperatura | RAPPORTO $NH_3/Ag = 1$ | RAPPORTO $NH_3/Ag = \frac{3}{2}$ | RAPPORTO $NH_3/Ag = 2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ammidosolfonico | 10° | — | — | $NH_2SO_3Ag \cdot 2NH_3$ |
| | » | —18° | — | — | idem |
| 2 | Glicocolla | 10° | $NH_2 \cdot C_2H_2O_2Ag \cdot NH_3$ | — | — |
| | » | —18° | — | — | $NH_2 \cdot C_2H_2O_2Ag \cdot 2NH_3$ |
| 3 | α-Alanina | 10° | $NH_2 \cdot C_2H_4O_2Ag \cdot NH_3$ | — | — |
| | » | —18° | — | — | $NH_2 \cdot C_2H_4O_2Ag \cdot 2NH_3$ |
| 4 | o-Amminobenzoico | 10° | $NH_2 \cdot C_7H_4O_2Ag \cdot NH_3$ | — | — |
| | » | —18° | — | — | $NH_2 \cdot C_7H_4O_2Ag \cdot 2NH_3$ |
| 5 | Aspartico | 10° | — | $NH_2 \cdot C_4H_3O_4Ag_2 \cdot 3NH_3$ | — |
| | » | —18° | — | — | $NH_2 \cdot C_4H_3O_4Ag_2 \cdot 4NH_3$ |
| 6 | Asparagina | 10° | $(NH_2)_2 \cdot C_4H_3O_3Ag \cdot NH_3$ | — | — |
| | » | —18° | — | — | $(NH_2)_2 \cdot C_4H_3O_3Ag \cdot 2NH_3$ |
| 7 | Benzammide | 10° | $NH \cdot C_7H_5OAg \cdot NH_3$ | — | — |
| | » | —18° | idem | — | — |
| 8 | Succinimmide | 10° | $NH \cdot C_4H_3O_2Ag \cdot NH_3$ | — | — |
| | » | —18° | idem | — | — |
| 9 | Ftalimmide | 10° | — | — | $NH \cdot C_8H_5O_2Ag \cdot 2NH_3$ |
| | » | —18° | — | — | idem |
| 10 | Urea | 10° | non si combina | — | — |
| | » | —18° | | | |

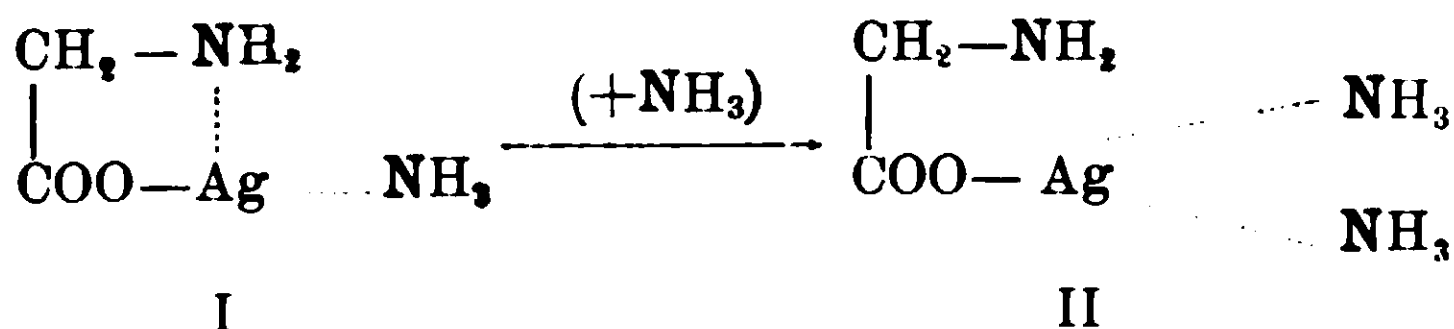
## Conclusioni.

La supposizione avanzata in principio che i gruppi amminici o imminici possano tener luogo di molecole di ammoniaca del complesso e diminuire quindi di altrettante il numero delle molecole $NH_3$ assorbite, si verifica entro certi limiti e condizioni.

Una notevole regolarità si ha anzitutto per i sali degli amminoacidi propriamente detti (N. 2 a 5) i quali a temperatura ordinaria fissano una molecola di ammoniaca in meno dei corrispondenti acidi non ammidati e precisamente *una* per la glicocolla, l'alanina e l'acido o-amminobenzoico e *tre* per l'acido aspartico. A più bassa temperatura invece tutti raggiungono il limite degli altri acidi organici e cioè fissano due molecole $NH_3$ per ogni atomo di Ag.

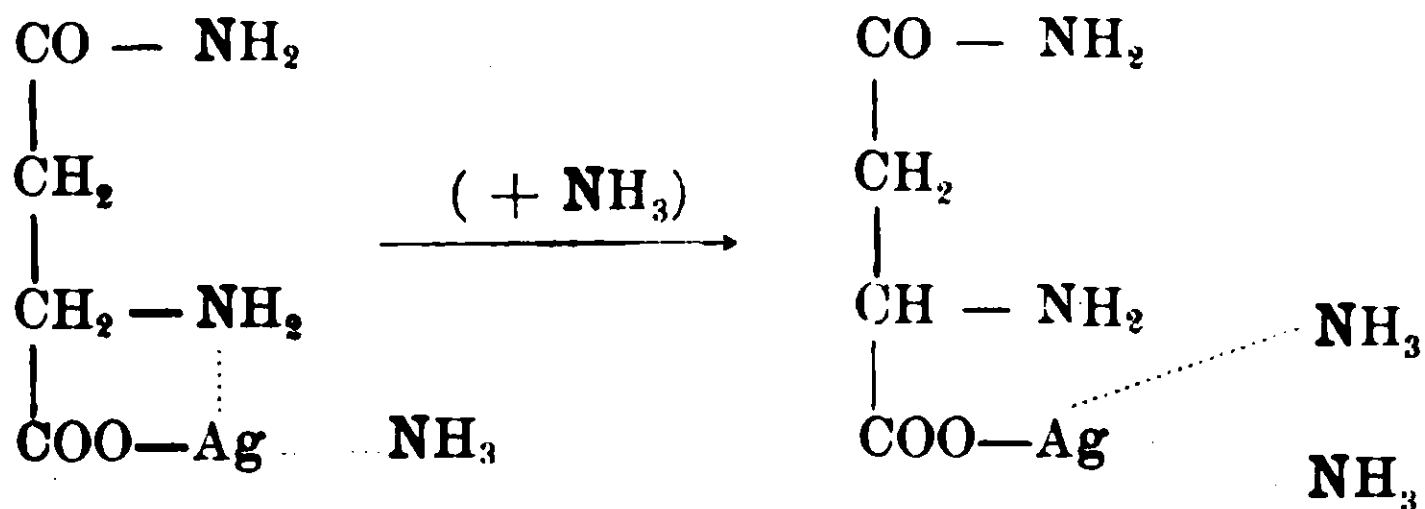
Si vede quindi che la capacità del gruppo — $NH_2$ a sostituire nel complesso una molecola $NH_3$ è limitata e cessa quando l'avidità di assorbimento dell'ammoniaca aumenta a bassa temperatura. Il processo può essere rappresentato col seguente schema:

$$\begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ | \quad\quad \vdots \\ COO-Ag \cdots NH_3 \end{matrix} \xrightarrow{(+NH_3)} \begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ | \\ COO-Ag \end{matrix} \begin{matrix} \cdots NH_3 \\ \\ \cdots NH_3 \end{matrix}$$

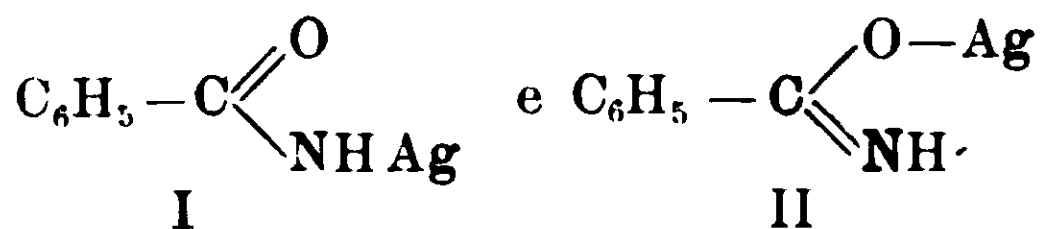
I II

Ad ogni modo è certo che l'assorbimento dell'ammoniaca avviene per questi sali in due stadii, formandosi prima il composto I e quindi il composto finale II. Poichè ciò non accade mai con sali di acidi organici non ammidati, il fatto è indubbiamente da attribuire all'azione del gruppo $NH_2$ e le formule suindicate dànno la rappresentazione più razionale di questo fatto.

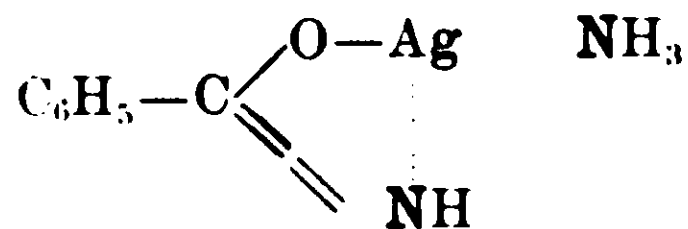
Se passiamo ai sali di acidi ammici (semiammidi) (N. 1 e 6), troviamo che nell'asparagina, dove sono un gruppo amminico ed uno ammidico, solo il primo ha azione, poichè essa assorbe una molecola $NH_3$ a temperatura ordinaria e due a $-18^0$. Il gruppo ammidico non sembra quindi capace di entrare nel complesso, ciò che si verifica anche per l'acido ammidosolfonico.

Per l'asparagina si avrebbe lo schema seguente:

$$
\begin{array}{l}
CO - NH_2 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH_2 - NH_2 \\
| \quad \vdots \\
COO - Ag \cdots NH_3
\end{array}
\xrightarrow{(+NH_3)}
\begin{array}{l}
CO - NH_2 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH - NH_2 \cdots NH_3 \\
| \\
COO - Ag \\
\qquad\qquad NH_3
\end{array}
$$

Pel sale d'argento della benzammide si possono, come è noto, prendere in considerazione le due formule :

$$
C_6H_5 - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NH\,Ag \end{matrix} \quad e \quad C_6H_5 - C \begin{matrix} \nearrow O - Ag \\ \searrow NH \end{matrix}
$$

I II

Dal comportamento cogli ioduri alchilici (formazione di immidoeteri) appare più verosimile la seconda formula. Questo sale non assorbe che una sola molecola $NH_3$ anche a —18°. Il complesso sarebbe rappresentabile con la formula :

$$
C_6H_5 - C \begin{matrix} \nearrow O - Ag \quad NH_3 \\ \searrow NH \end{matrix}
$$

Più difficile è spiegare il comportamento dei sali della succinimmide e della ftalimmide, in cui l'argento è indubbiamente legato all'azoto, poichè la prima assorbe sempre una e l'altra sempre due molecole di $NH_3$.

Questo comportamento contradditorio e quello singolare dell'urea argentica, che non assorbe affatto ammoniaca, non permettono di trarre conclusioni su questo punto.

**Padova — Istituto di Chimica generale della R. Università. Aprile 1916.**

# Gli eteri dell'acido tellurico.

Nota di G. PELLINI.

(Giunta il 17 luglio 1016).

Non sono ancora noti eteri dell'acido tellurico e dell'acido telluroso. I tentativi fatti per preparare tali composti sono riusciti finora completamente negativi.

Oppenheim (1) trovò che l'acido tellurico non reagisce nemmeno a caldo con l'alcool assoluto; sottopose alla distillazione una soluzione di tellurato potassico con etilsolfato di calcio, oppure i due sali senza alcun solvente; fece reagire in tubo chiuso il ioduro di etile con il tellurato d'argento senza alcun risultato. Poi allo scopo di preparare gli eteri dell'acido telluroso fece reagire il tetraioduro di tellurio con l'alcool etilico e l'acido telluroso con l'alcool, pure senza successo.

Il Gutbier (2) partendo dal concetto che gli eteri dell'acido tellurico, per analogia con quelli dell'acido solforico, derivino dell'acido normale $H_2TeO_4$, fece reagire il tellurato d'argento $Ag_2TeO_4$ con il ioduro d'etile in presenza di alcool etilico come solvente; egli trovò che la reazione decorre diversamente dal previsto, perchè il sale di argento normale reagisce con l'alcool trasformandosi nel sale $Ag_6TeO_6$: concluse che gli eteri dell'acido tellurico dovrebbero essere così instabili e quindi praticamente non preparabili tanto come l'acido tellurico stesso $H_2TeO_4$ allo stato libero.

E' noto che l'acido tellurico comune corrisponde alla formola $H_2TeO_4 + 2H_2O$ e più preoisamente alla formola $H_6TeO_6$. Che non si tratti di acqua di cristallizzazione, ma di costituzione, lo dimostrano parecchi fatti, e cioè le determinazioni crioscopiche del Gutbier (3) e dell'Heberlein (4), la mancanza di permeabilità al vapor d'acqua, constatata da Baker e Adlam (5), che è propria dei sali anidri, l'esi-

(1) Oppenheim. J. prak. Chemie *71*, II, pag. 275 (1857).
(2) Gutbier. Zeit. anorg. Chemie *31*, pag. 350 (1902); Studien über das Tellur. C. L. Hirschfeld. Leipzig, 1902, pag. 30 e 38.
(3) Gutbier. Studien über das Tellur, pag. 28.
(4) Heberlein. Inaugural-Dissertation. Strassburg *1898*, pag. 103.
(5) Baker e Adlam. J. chem. Soc. *99*, 507 (1911).

stenza nell'acido tellurico [1] di un radicale acido complesso ($TeO_6$) e dei sali

$$Ag_6[TeO_6] . Hg_3[TeO_6] . Zn_3[TeO_6] , Cu_3[TeO_6] .$$

I cosidetti tellurati normali

$$(Ag_2 , Rb_2 , Cs_2 , Na_2 , K_2) TeO_4 + 2H_2O , HgTeO_4 + 2H_2O$$

devono perciò essere considerati come sali acidi dell'acido ortotellurico $(TeO_6)H_6$. Inoltre se l'acido tellurico viene riscaldato cede in modo progressivo acqua ed ossigeno e si trasforma completamente in anidride tellurosa

$$H_6TeO_6 \rightarrow H_2TeO_4 \rightarrow TeO_3 \rightarrow TeO_2 .$$

Basandomi sopra questi dati, io sono partito, nel tentativo di preparazione degli eteri, dal concetto che gli eteri dell'acido tellurico devono derivare dall'acido $Te(OH)_6$ e possedere la costituzione $Te(OR)_6$, dove R è un radicale alchilico. Non è esclusa la possibilità che esistano eteri dell'acido $H_2TeO_4$.

Per risolvere sperimentalmente la questione ho abbandonato i metodi comuni di eterificazione, perchè i precedenti tentativi non avevano dato nessun risultato positivo, e sono invece ricorso, con completo successo, al prezioso reattivo di v. Pechmann, il diazometano, il quale si presta per l'eterificazione di sostanze a carattere acido anche debolissimo come è appunto l'acido tellurico.

## PARTE SPERIMENTALE.

Alla soluzione di diazometano in etere assoluto [2] si aggiungono, alla temperatura ordinaria, piccole porzioni per volta di acido tellurico secco e finamente polverizzato. L'acido reagisce facilmente col diazometano con sviluppo lento e regolare di azoto ; la porzione che

(1) Hnchtins. J. amer. chem. Soc. *27*, 1157 (1905); Werner. Neuere Anschaungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 2 Auflage, pag. 108.

(2) Ringrazio il Prof. E. Oliveri-Mandalà che mi ha gentilmente fornito del nitrosometiluretano per la preparazione del diazometano col noto metodo.

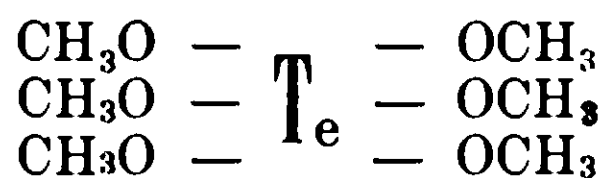
reagisce passa in soluzione nell'etere, l'eventuale acido eccedente rimane indisciolto. Si filtra la soluzione e si evapora l'etere evitando l'umidità. Il rendimento greggio è all'incirca quantitativo; però nella eliminazione dell'etere etilico si perde una piccola quantità di prodotto perchè volatilizza col solvente. Il residuo dell'evaporazione è costituito da una massa cristallina bianca, impregnata da una piccola quantità di sostanza oleosa giallognola. Si spreme il prodotto tra carta da filtro e si ricristallizza dall'etere assoluto, dove è molto solubile.

L'etere metilico dell'acido tellurico allo stato puro è solido, bianco, cristallizzato generalmente in lamine lucenti: tramanda un leggerissimo odore irritante. E' solubilissimo in tutti i comuni solventi organici, ed è pure solubile lentamente nell'acqua fredda a differenza degli eteri neutri: per riscaldamento della soluzione acquosa volatizza in parte inalterato col vapor di acqua e tramanda odore acuto irritante.

Si saponifica lentamente con l'acqua, con l'acido cloridrico diluito e con le soluzioni diluite degli idrati alcalini.

Riscaldato si rammollisce dapprima e fonde a 85°-87° (corr.) in un liquido limpido.

Le analisi dimostrano che contiene sei gruppi $CH_3O-$ e possiede perciò la formola di costituzione:

$$\begin{matrix} CH_3O - & & - OCH_3 \\ CH_3O - & Te & - OCH_3 \\ CH_3O - & & - OCH_3 \end{matrix}$$

Una porzione di etere trattata a caldo con acido solforico e acido salicilico manifesta nettamente odore di salicilato di metile.

Gr, 0,1716 di etere fornirono gr. 0,1446 di $CO_2$ e gr. 0,0886 di $H_2O$.

Gr. 0,2932 di etere fornirono gr. 0,1194 di tellurio.

| | Calcolato | Trovato |
|---|---|---|
| Carbonio | 22.95 % | 22,97 % |
| Idrogeno | 5,79 » | 5,78 » |
| Tellurio | 40,65 » | 40,72 » |

Per determinare il tellurio l'etere venne saponificato in tubo chiuso a 100° con acido cloridrico concentrato; così l'acido tellurico

si trasforma in acido telluroso che per azione del cloridrato di idrazina si riduce a tellurio.

Venne eseguita anche una determinazione di gruppi $CH_3O$— col metodo Zeisel.

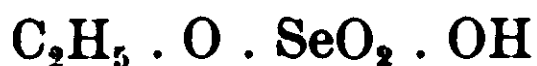
Gr. 0,0984 di etere fornirono gr. 0,4363 di AgI.

Calcolato $CH_3O$— : 59,35 %; trovato : 58,60 %.

CONCLUSIONI.

1. L'etere esametiltellurico $Te(OCH_3)_6$ deriva dall'acido ortotellurico $Te(OH)_6$ in cui all'atomo centrale di tellurio sono uniti sei gruppi ossidrilici. La costituzione dell'acido tellurico e l'esavalenza del tellurio ricevono dalla esistenza di questo composto una nuova conferma.

2. Gli eteri dell'acido tellurico si differenziano nettamente da quelli dell'acido solforico e selenico che derivano dagli acidi $H_2SO_4$ e $H_2SeO_4$. Dell'acido selenico mancano però finora nella letteratura gli eteri neutri; non venne preparato che l'acido etilselenico

$$C_2H_5 . O . SeO_2 . OH$$

ed i rispettivi sali, perfettamente analoghi a quelli dell'acido solforico [1].

---

E' mia intenzione di continuare queste ricerche, completando anche lo studio degli eteri dell'acido selenico. Sono in corso ricerche sugli eteri dell'acido telluroso.

Palermo, Istituto di chimica farmaceutica della R. Università. — Luglio **1916**.

[1] Fabian. Liebig's Ann. Suppl. *1*, 244 (1861-2).

## La formola del santolinenone β
## Nota di L. FRANCESCONI e N. GRANATA.

(Giunta il 6 settembre 1916).

Il S. β, che si contiene nella essenza di S. Ch. (1) dà un'ossima liquida ed una idrossilamina semplice i di cui caratteri e derivati sono i seguenti: Fonde 63°-64°; a 179° svolge bolle, ingiallisce a 192°; essa è molto solubile in etere, ligroina; si presenta in cristalli esagonali, è solubile facilmente in alcool e per aggiunta di acqua non precipita. E' solubile facilmente anche in acqua fredda, dando il curioso fenomeno di girare rapidamente sulla superficie mentre si va sciogliendo e dall'acqua, come pure dall'alcool, non cristallizza se non portando a secco nel vuoto. Riduce il Fehling lentamente a freddo; rapidamente a caldo. La base *è inattiva*, infatti:

Potere rotatorio. Sost. gr. 0,3192 - alcool 3,075; conc. 10,38 %.

Det. 0° = + 0°,42 , Det. sost. = + 0°,42.

*Ossalato idrossilamina β*. — Trattando una soluzione etereo alcoolica della base con una eterea di acido ossalico, precipita l'ossalato dell'idrossilamina. Questo si filtra alla pompa, si lava con un miscuglio di etere ed alcool e si discioglie nell'acqua a caldo da cui per raffreddamento cristallizza in piccoli ciuffi bianchi, che fondono a 161° svolgendo bolle. E' solubile discretamente a caldo anche nell'alcool, meno a freddo; nell'acqua fredda è poco solubile. La soluzione acquosa dopo aggiunta di bicarbonato, riduce il Fehling a caldo.

Anche questo sale della base è inattivo; difatti in soluzione acquosa con una c.ne del 0,6 %; in soluzione alcoolica con una c.ne del 0,25 % dà una deviazione trascurabile.

Determinazione di N.

Sostanza gr. 0,1032; N cc. 6,0; T 20,5; H 756.

Calcolato per $C_{10}H_{16}O.NH_2OH(COOH)_2$ N % 6,1 %; Trovato 6,5 %.

*Nitroso S β*. — L'idrossilamina β ossidata con ossido di mercurio dà un nitroso cristallizzato bianco, che diventa bleu quando è fuso.

(1) L. Francesconi e P. Scarafia, G. Ch. It, 1912. p. I, pag. 297. L. Francesconi e N. Granata, G. ch. I., 1914. p. II, pag. 160.

Detto composto fonde a 60°-62°, è molto volatile a temperatura ordinaria. Ha odore pungente e simile a quello del chetone ripreso dalle ossime. Solubilissimo in vari solventi, le soluzioni si colorano in bleu, ma col tempo si alterano e diventano gialle.

*Azione del cloridrato d'idrossilamina sulla essenza di S. Ch. in presenza di bicarbonato sodico, in soluzione alcool-eterea.* - Questo metodo a differenza dell'altro, già descritto, che ci dava dalla essenza di S. Ch. la massima quantità di derivato idrossilamminossimico dell'isomero α, ci dà invece il maggior rendimento in idrossilammina del chetone β. Si pongono insieme:

Grammi 20 di essenza, 12 di cloridrato di idrossilammina, 19 di bicarbonato sodico secco, 100 di alcool ed etere a volumi uguali e si riscalda a ricadere per 8 ore. Si filtra, poi si lava con un miscuglio di alcool-etere ed il filtrato si distilla a b. m. con che si ottiene un residuo sciropposo, il quale si riprende con poca acqua ed a sua volta si distilla in corrente di vapore. Passa un'olio il quale galleggia, è colorato leggermente in azzurro ed è un miscuglio di terpene e ossime α. β. γ. con un poco di nitroso β; nell'acqua che passa vi rimane disciolta l'idrossilammina β.

L'olio si separa dall'acqua e questa si soprassatura di acido ossalico, svapora lentamente a b. m. e così si ottiene cristallizzato l'ossalato fus. 161°.

Inoltre piccola quantità di ossima si ottiene sciogliendo il miscuglio di cloruro e bicarbonato sodico in acqua ed estraendo con etere, mentre le acque residue della distillazione in corrente di vapore, estratte pure con etere, dànno solo materia resinosa.

Riassumendo: questo metodo ha dato con 20 grammi di essenza, gr. 8 $^1/_2$ di ossalato di idrossilammina β, gr. 5 di miscuglio di terpene ed ossime e materia resinosa. Non si è avuta l'idrossilamminossima dell'isomero α, la quale invece predomina nell'altro metodo.

*Azione della potassa sull'ossalato dell'idrossilammina* β. — Gr. 5 di ossalato si sospendono in 50 cc. di acqua e si aggiunge la quantità calcolata di potassa; subito l'ossalato si trasforma in una massa cristallino-pastosa. Si mette etere ed estrae ripetutamente, si svapora l'etere previa aggiunte di poca ligroina e si ottiene l'idrossilammina β in cristalli grossi, di circa $^1/_2$ cm. di dimensioni e purissima.

*Santolinone* β. — *Formula di costituzione.* — Questo chetone della

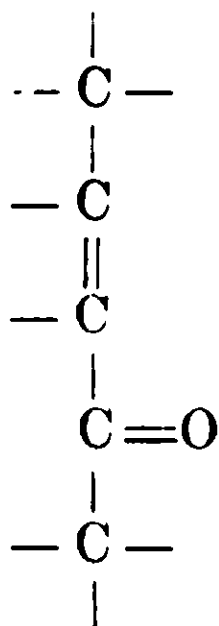
santolina Ch. dà direttamente, come si è veduto, un'ossima ed una idrossilammina semplice.

La prima cogli acidi ridà il chetone, la seconda è invece stabile ed in ciò rassomiglia alla maggior parte delle idrossilammine semplici. Il fatto che essa si origina direttamente dal chetone starebbe a provare: che il gruppo idrossilamminico è unito ad un carbonio terziario fuori del nucleo come nel pulegone e nel canferforone (per i chetoni idrociclici).

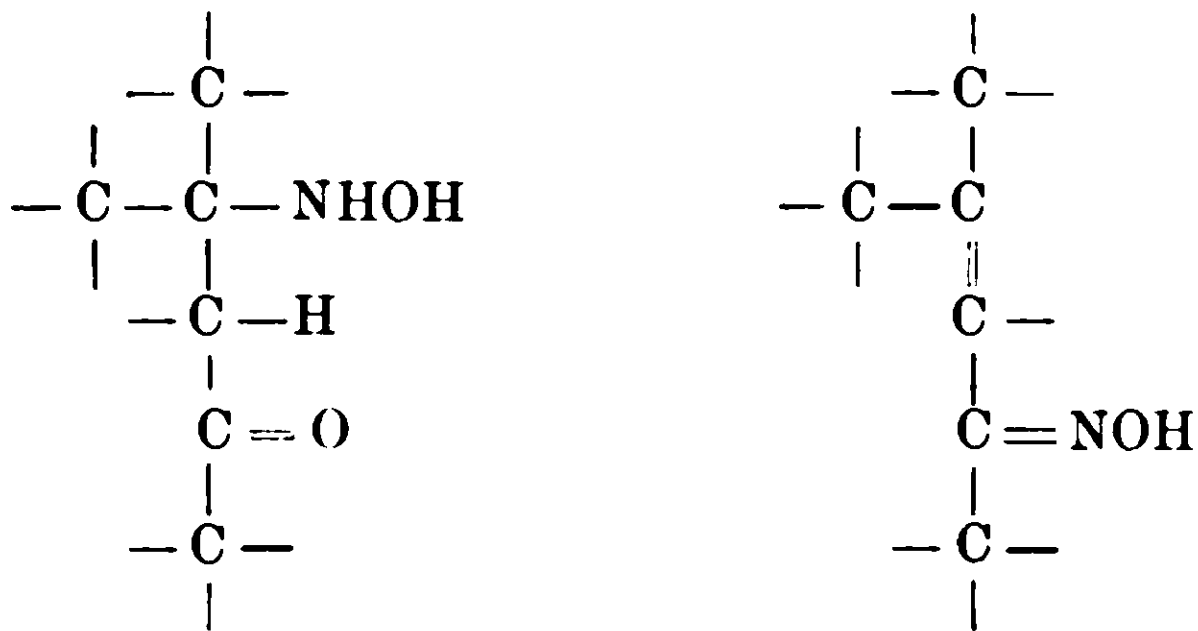
Con ciò va d'accordo pure il fatto che per azione degli ossidanti essa dà un nitroso composto bleu fuso ed in soluzione. Le altre sue proprietà corrispondono a quelle di detta categoria di composti. Dà un ossalato insolubile, riduce il Fehling, senza previo riscaldamento con HCl, come fanno le suddette idrossilammine.

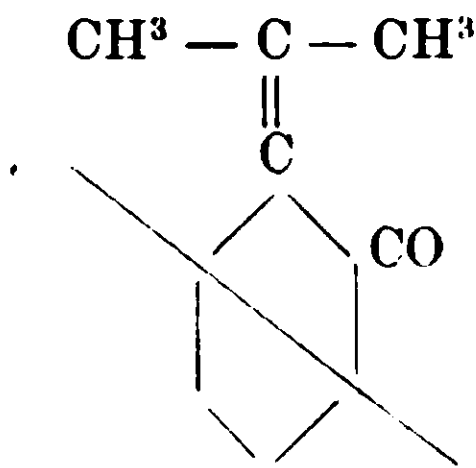
Questo chetone della santolina ch. si comporta, di fronte alla idrossilammina, assai diversamente del chetone α, perchè dà direttamente il composto idrossilamminico ed ossìmico; non dà composto doppio idrossilamminossimico nelle condizioni in cui si forma quello dell'isomero α. Ciò non vuol dire che nelle condizioni indicate da Harries per ottenere questi composti idrossilamminossimici (come ad es. per il pulegone, cioè con soluzione metilica di idrossilammina libera) anche il Santolinenone β non possa dare idrossilamminossima.

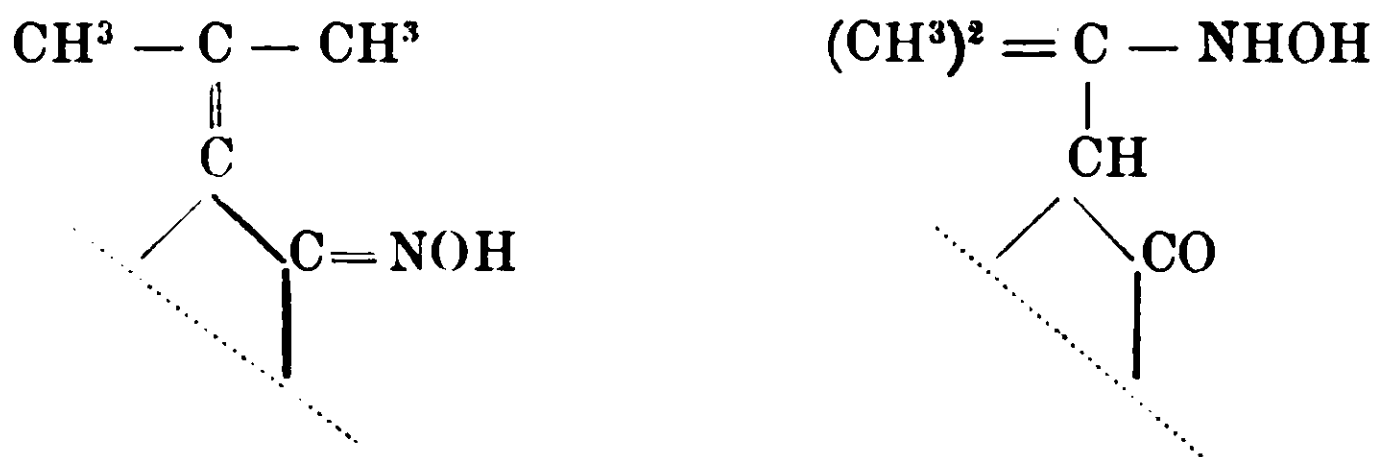
In ogni caso ciò non contraddice alle conclusioni che si possono trarre e derivanti dall'esistenza del composto idrossilamminico.

I. Che il chetone sia un α β, non saturo; quindi la sua struttura intorno al carbonile dev'essere la seguente:

II. Per il fatto poi, che il composto idrossilamminico dà un composto colorato in bleu, ossia nitroso composto, si deduce che il

carbonio β dev'essere terziario e l'idrossilammina e l'ossima avrebbero quindi le formole:

```
        |                       |
      — C —                   — C —
    |   |                   |   |
  — C — C — NHOH          — C — C
    |   |                   |   ||
      — C — H                   C —
        |                       |
        C = O                   C = NOH
        |                       |
      — C —                   — C —
        |                       |
```

III. Poichè l'idrossilammina si forma direttamente dal chetone, il carbonio β [1] dev'essere fuori del nucleo, come nel pulegone. Dovendosi d'altra parte il carbonile trovare nel nucleo, perchè il composto ha proprietà chetoniche e non aldeidiche, la formola del santolinenone β intorno al carbonile, risulterebbe la seguente:

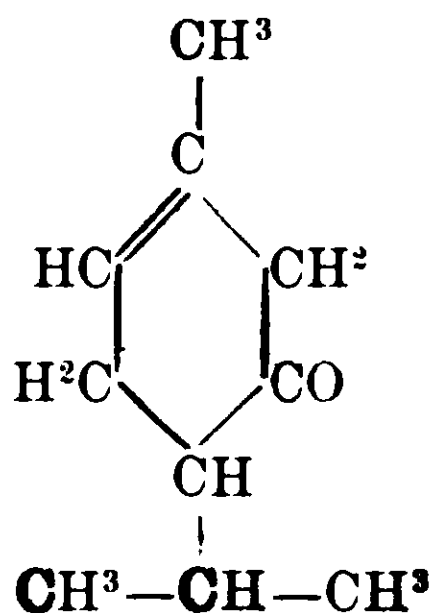
```
          CH³ — C — CH³
                ||
                C
              /   \
                    CO
             |     |
             |     |
              \   /
```

e le formule dell'ossima e dell'idrossilamminina sarebbero:

```
CH³ — C — CH³              (CH³)² = C — NHOH
      ||                            |
      C                             CH
    /   \                         /   \
          C = NOH                       CO
          |                             |
```

Come si vede c'è la struttura del pulegone al quale chetone, nei suoi derivati, il Santolinenone β straordinariamente rassomiglia.

Si escludono però per il nuovo chetone « tutte le formole dei

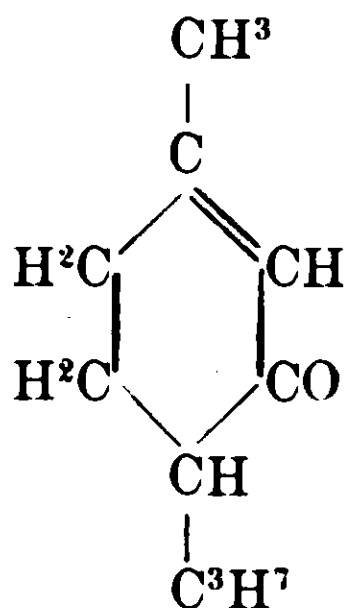
[1] Harries - Ann. 330, pag. 185.

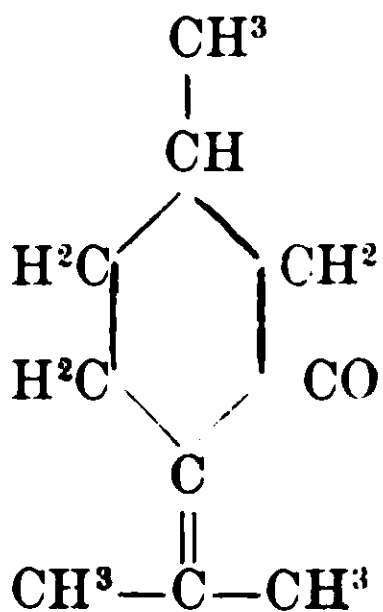
chetoni con carbonio β terziario derivanti dal paracimene ». Ad es. quella del *carvenone*, (carvomentenone).

$CH^3$
|
C
HC⫽ \ $CH^2$
$H^2C$ \ / CO
CH
|
$CH^3$—CH—$CH^3$

perchè questi ha il doppio legame del nucleo e non potrebbe dare idrossilammina direttamente e di più perchè dà un' idrossilammina che per ossidazione non dà prodotto colorato ed ancora perchè non coincidono le proprietà fisiche dei chetoni, nè quelle dei loro derivati.

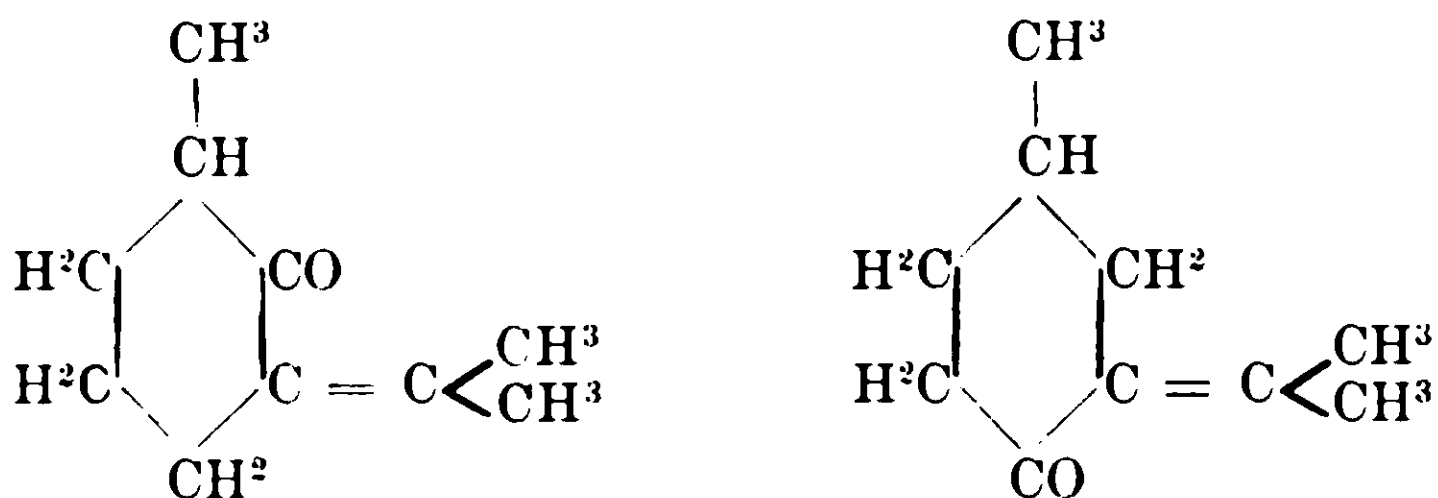
Infatti il carvenone ha maggior densità ed indice di rifrazione e dà una ossima fusibile a 91°.

Delle formole dei mentenoni si esclude quella del para menten-I-one- 3, inattivo

$CH^3$
|
C
$H^2C$ / ⫽ CH
$H^2C$ \ / CO
CH
|
$C^3H^7$

perchè questo chetone ha pure maggiore densità, l'ossima fusibile a 66°, il semicarbazone a 142° e non dà idrossilammina semplice. Rimarrebbe il pulegone

$CH^3$
|
CH
$H^2C$ / \ $CH^2$
$H^2C$ \ / CO
C
‖
$CH^3$—C—$CH^3$

il quale però differisce oltre che per i caratteri fisici, anche perchè dà idrossilamminossime e sopratutto perchè l'idrossilammina semplice fonde a 157°, il suo ossalato fonde a 151° ed il nitroso fonde a 96°.

Quale sia la formula del β santolinenone non può ancora dirsi, è però assai probabile che esso non sia un derivato del paracimene. La sua differenza dai chetoni da questo derivanti è dovuta o a differenza di nucleo o probabilmente a diversa posizione relativa dei due radicali alcoolici, che normalmente si attaccano al nucleo; cioè l'isopropile ed il metile. Quindi, dato che esiste fra i terpeni naturali oltre quelli derivati dal paracimene anche il silvestrene derivante dal metacimene, è probabile che questo chetone naturale sia pure un derivato del metacimene e che una delle due formule seguenti, le quali si accordano con il suo comportamento chimico, rappresenti la sua costituzione:

```
         CH3                               CH3
          |                                 |
          CH                                CH
         /  \                              /  \
   H2C |      | CO                   H2C |      | CH2
       |      |        CH3               |      |        CH3
   H2C  \    / C = C <                H2C  \    / C = C <
          \  /         CH3                   \  /         CH3
          CH2                                 CO
```

Quindi questo chetone è assai interessante chè sarebbe il primo rappresentante dei « metachetoni non saturi naturali ».

Cagliari — Istituto di Chimica generale.

---

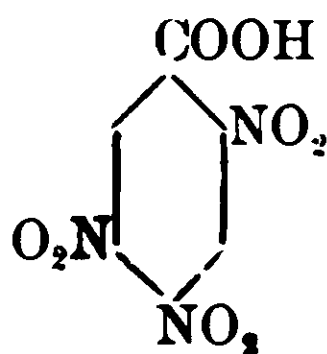
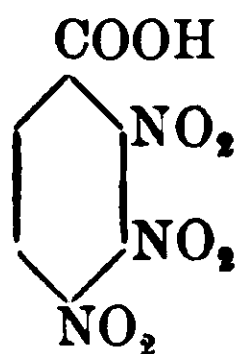
## Ricerche sopra i nitroderivati aromatici
## VI. Considerazioni generali.
## Nota di M. GIUA.

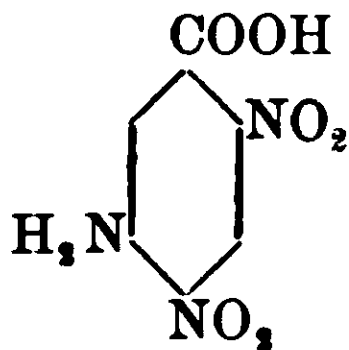
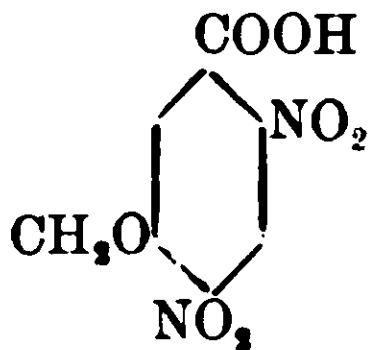
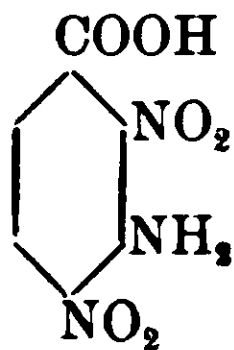
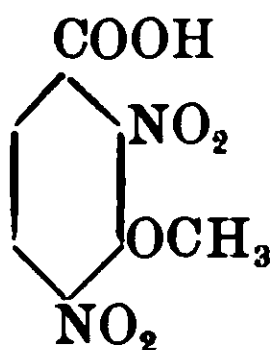
(Giunta il 14 settembre 1916).

Con queste considerazioni non intendo porre termine alle mie indagini sui nitrocomposti aromatici, ma solo riassumere alcuni risultati ottenuti, liberando così il terreno da alcune questioni accessorie per potere meglio giungere a discutere il problema della costituzione del benzene.

Nelle cinque note pubblicate in questa stessa rivista ([1]), ho avuto modo di stabilire alcune proprietà dei composti aromatici, in parte già conosciuti, in parte da me ottenuti per la prima volta. Nelle Note I e IV ho studiato vari miscugli binari fra nitrocomposti del benzene e del toluene, servendomi sia del metodo termico, che di quello comunemente detto crioscopico. Un risultato che a me sembra presentare un certo interesse è quello della esistenza di composti labili di addizione rivelata da alcune sostanze sopraccennate. I termini del problema sono esposti brevemente nelle due note ricordate e avrò modo di ritornarvi più ampiamente in altre ricerche che ho iniziate.

Nelle Note II e III ho studiato i processi di sostituzione che avvengono nei polinitrocomposti per influenza degli alcali. La reazione scoperta recentemente da W. Will ([2]), la quale permette di distinguere i trinitrotolueni α, β e γ è stata spiegata nel caso dei due ultimi composti: io ho notato che l'ammoniaca acquosa, nella soluzione acetonica del nitrocomposto, sostituisce un gruppo nitrico con uno aminico. I due acidi trinitrobenzoici

COOH, $NO_2$, $NO_2$, $NO_2$ — COOH, $NO_2$, $O_2N$, $NO_2$

preparati per ossidazione con acido nitrico o con acido cromico del gruppo $-CH_3$ contenuto nei trinitrotolueni β e γ, hanno la caratteristica di possedere un gruppo nitrico facilmente sostituibile. Questa proprietà è stata confermata nella preparazione degli acidi

COOH, $NO_2$, $OCH_3$, $NO_2$ — COOH, $NO_2$, $NH_2$, $NO_2$ — COOH, $NO_2$, $CH_3O$, $NO_2$ — COOH, $NO_2$, $H_2N$, $NO_2$

o dei loro sali.

([1]) Gazz. chim, ital., *45*, I, 339, 345, 352, 557 (1915); *45*, II, 348 (1915).
([2]) Berichte, *47*, 713 (1914).

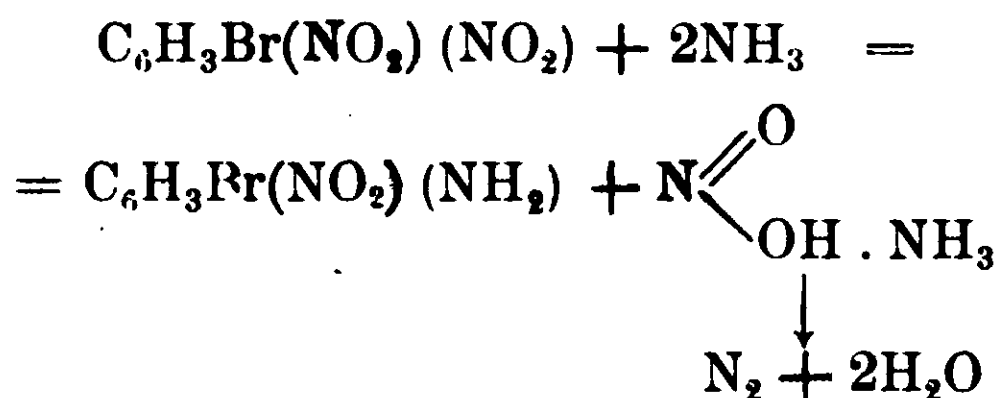
## Regola di Laubenheimer.

La presenza di due gruppi nitrici in posizione *orto*, soprattutto quando nel nucleo aromatico sono presenti altri atomi o gruppi atomici negativi, rende uno dei due gruppi facilmente sostituibile. Se tre gruppi — $NO_2$ sono in posizione vicinale, la sostituzione del gruppo mediano avviene ancora più facilmente. A. Laubenheimer [1] notò che il cloroortobinitrobenzene, per l'azione degli alcali, dell'ammoniaca e dell'anilina, dà rispettivamente il cloronitrofenolo, la cloronitroanilina e la cloronitrodifenilamina. Questa reazione avviene già alla temperatura ordinaria. Fin dal 1874, G. Koerner [2], aveva notato che il binitrobromobenzene (1Br , 2-3-$NO_2$) sopra 180° reagisce con l'ammoniaca alcoolica sostituendo un gruppo nitrico con uno aminico, secondo l'equazione :

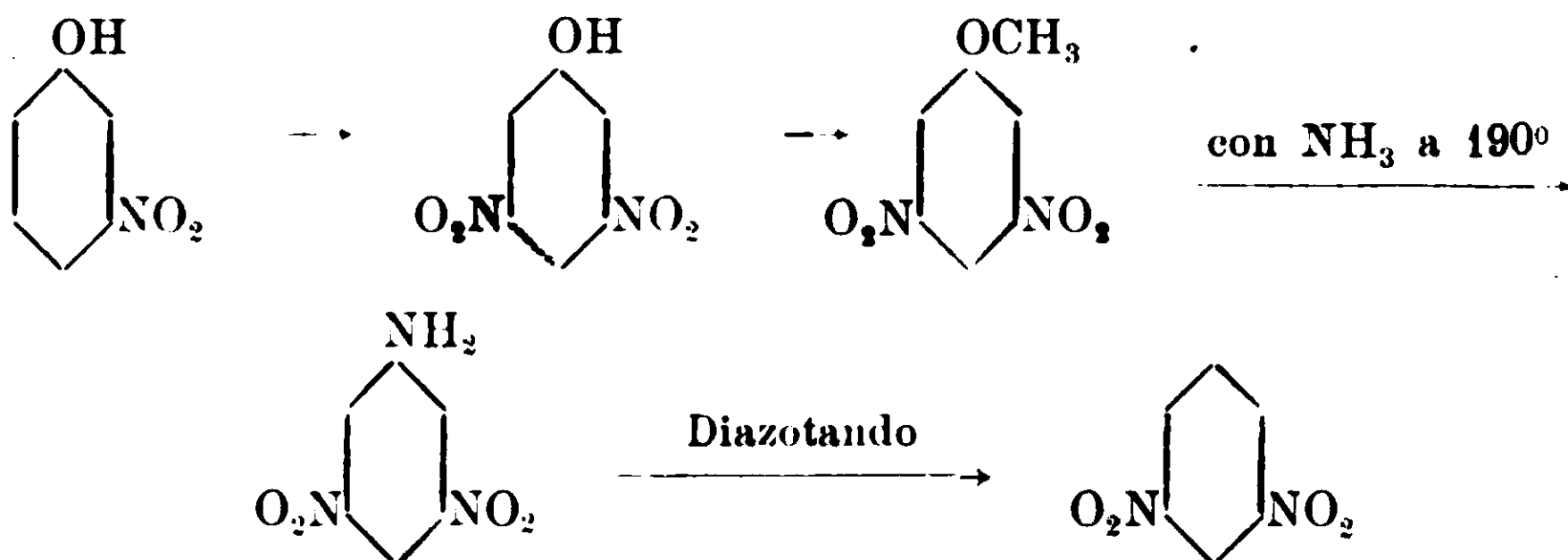
$$C_6H_3Br(NO_2)(NO_2) + 2NH_3 =$$

$$= C_6H_3Br(NO_2)(NH_2) + N{\overset{\displaystyle O}{\lessdot}}OH . NH_3$$

$$\downarrow$$

$$N_2 + 2H_2O$$

Nietzki [3], facendo agire l'ammoniaca alcoolica a 110–120° sul trinitrodietilidrochinone notò la sostituzione d'un etossile e d'un gruppo nitrico con l' — $NH_2$. Quasi contemporaneamente A. Bautlin [4] si servì di questa reazione per chiarire la costituzione dei derivati del mononitrofenolo.

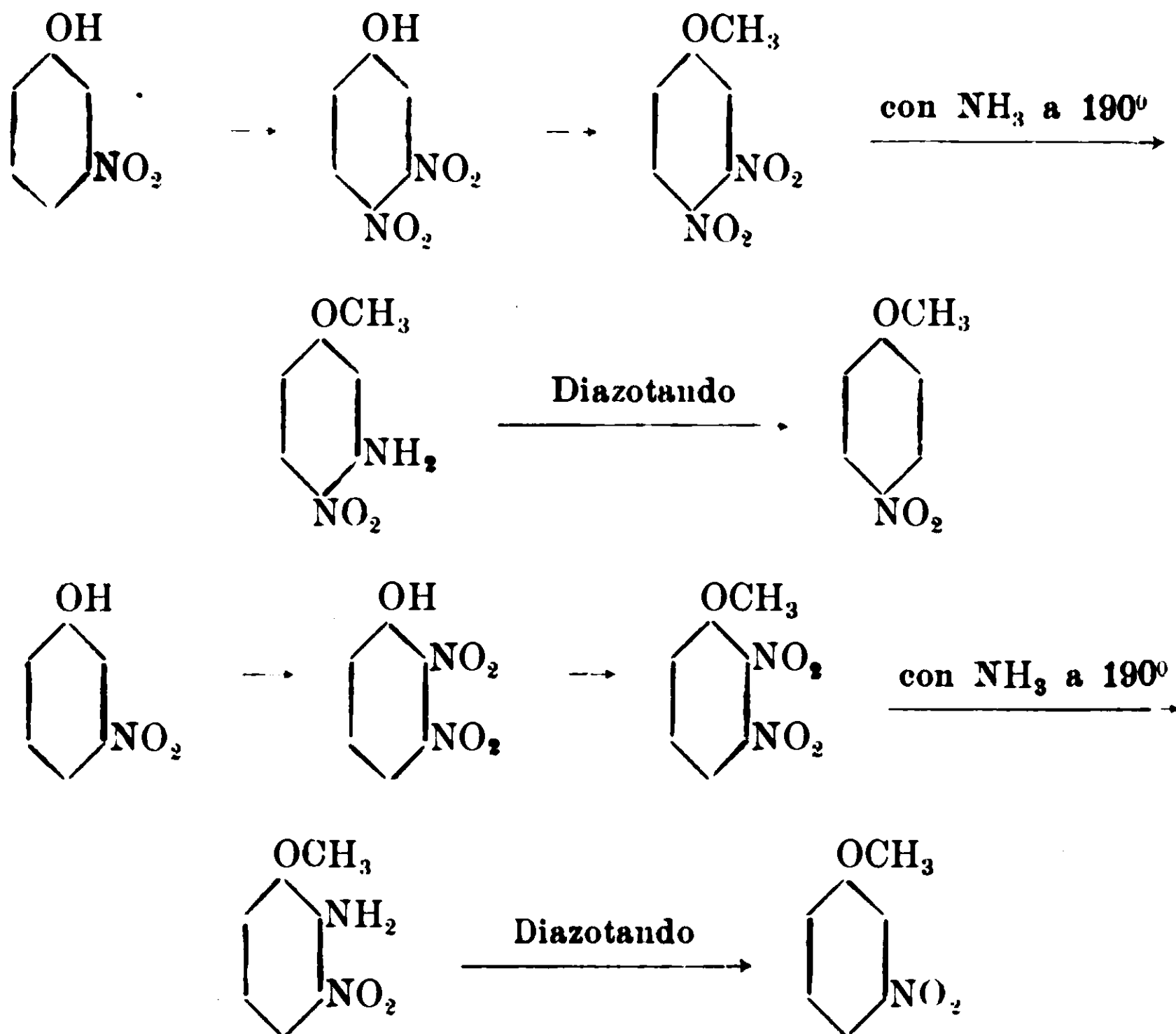
OH, $NO_2$ → OH, $O_2N$, $NO_2$ → $OCH_3$, $O_2N$, $NO_2$ —con $NH_3$ a 190°→

$NH_2$, $O_2N$, $NO_2$ —Diazotando→ $O_2N$, $NO_2$

[1] Berichte, *9*, 760, 776, 1826 (1876); *11*, 303, 1155 (1878).
[2] Gazz. chim. ital., *4*, 376 (1874); cfr. anche « Opera classica », pp. 166, 169, Milano 1910.
[3] Berichte, *11*, 1448 (1878).
[4] Berichte, *11*, 2099 (1878).

OH → OH → $OCH_3$ con $NH_3$ a 190° →
$NO_2$ $NO_2$ $NO_2$
$NO_2$ $NO_2$

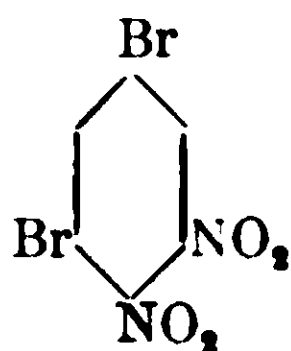
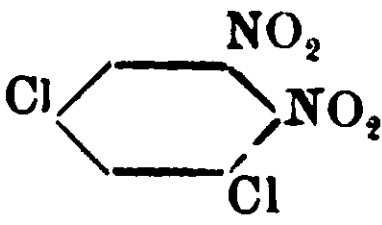
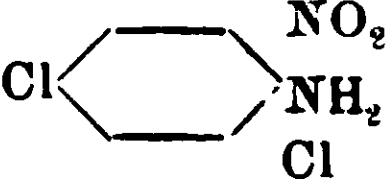
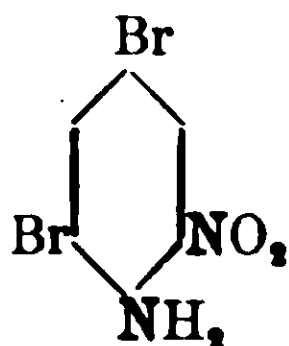
$OCH_3$ Diazotando → $OCH_3$
$NH_2$
$NO_2$ $NO_2$

OH → OH → $OCH_3$ con $NH_3$ a 190° →
$NO_2$ $NO_2$
$NO_2$ $NO_2$ $NO_2$

$OCH_3$ Diazotando → $OCH_3$
$NH_2$
$NO_2$ $NO_2$

Notevole però è la sostituzione del gruppo nitrico nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione; tali sono i casi citati, riscontrati da A. Laubenheimer. Altri casi di sostituibilità del gruppo nitrico o col gruppo aminico per azione dell'ammoniaca, o con l'ossidrile o l'ossialchile per azione degli alcali o degli alcoolati sono stati notati in seguito da vari sperimentatori.

Così J. J. Blanksma [1], facendo reagire l'ammoniaca alcoolica sul 2:3:4:6-tetranitrofenolo ottenne il sale ammonico del 2:4:6-trinitro-3-aminofenolo e indi il trinitro-aminofenolo. Secondo Flürscheim e Simon [2] il gruppo nitrico in posizione *meta* nella tetranitroanilina si elimina quantitativamente alla temperatura ordinaria con l'acetato sodico in soluzione acquosa di acetone; altri reagenti, come acido cloridrico, cloruro sodico in soluzione acquosa di acetone e bicarbonato sodico eliminano il gruppo nitrico nella posizione *meta*. Similmente reagisce la tetranitroacetanilide.

(1) Rec P. B., *21*, 259 (1902); Berichte, *47*, 687 (1914).
(2) Chemical News, 1910, 213; Berichte. *47*, 426 (1914).

Blanksma [1] ha trovato che il binitrobibromobenzene

reagisce con l'ammoniaca alcoolica alla temperatura ordinaria, trasformandosi nell'anilina

Il trinitrobenzene 1:2:4 reagisce con l'ammoniaca alcoolica concentrata, l'anilina e la soda caustica diluita, sostituendo il gruppo nitrico in posizione 1 [2]. Il trinitrobenzene vicinale reagisce pure con l'ammoniaca alcoolica [3].

Si conoscono anche altri casi di instabilità di un gruppo nitrico, la cui posizione, rispetto ad altri atomi o gruppi atomici negativi, è diversa da quella *orto*. É noto da molto tempo che il trinitrobenzene simmetrico sostituisce a freddo col metilato sodico un gruppo nitrico con un metossile; ma in questa reazione ha importanza anche il carattere del gruppo sostituente, perchè, ad es., l'ammoniaca non esercita nessuna azione sul trinitrobenzene [4]. In uno studio recente J. Kenner [5] richiama l'attenzione sul carattere negativo dell'anello benzenico, che influisce probabilmente sulla labilità d'un gruppo nitrico

[1] Rec. P. B., *27*, 50 (1908). Koerner e Contardi notarono la stessa reazione col biclorobinitrobenzene Cl, $NO_2$, $NO_2$, Cl che dà con $NH_3$ alcoolica facilmente l'anilina Cl, $NO_2$, $NH_2$, Cl — Cfr. Rend. Acc. Lincei, *22*, II 626 (1913).

[2] Cfr. Hepp: Annalen, *215*, 344 (1882).

[3] Cfr. Koerner e Contardi: Rend. Acc. Lincei, *23*, II, 465 (1914).

[4] Cfr. Lobry de Bruyn: Rec. P. B., *9*, 214. 218 (1890): *13*, 148 (1894).

[5] Journ. chem. Soc., *105*, 2728 (1914).

del detto trinitrobenzene come nella sintesi della 3-5-binitroossazina dalla 2 : 4 : 6, trinitro-2'-ossidifenilamina, osservata da Turpin ([1]) :

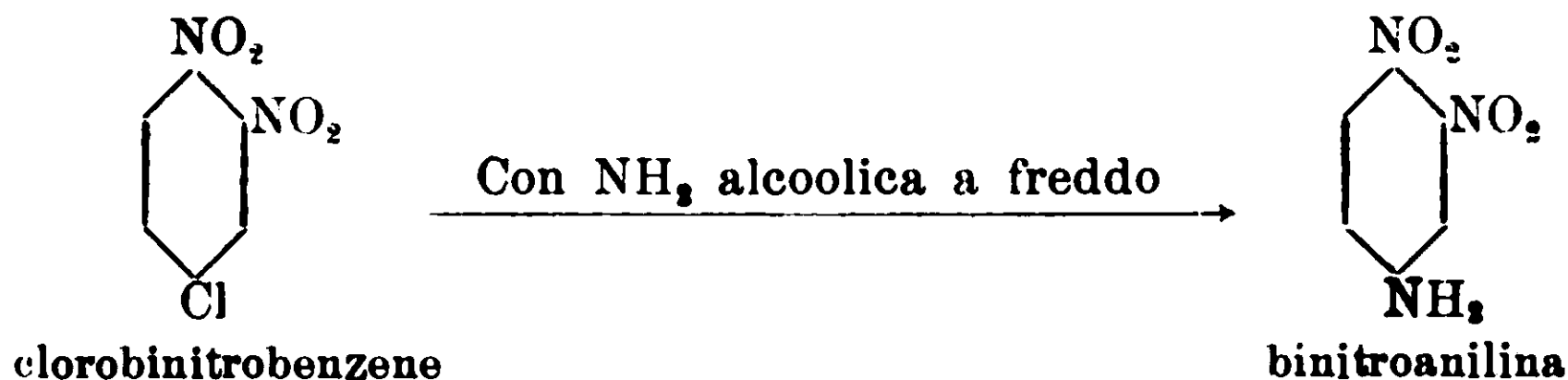
$NO_2$ — NH — HO — $O_2N$ — $NO_2$ —KOH→ $NO_2$ NH — $O_2N$ — O

Questo fattore, insieme all'altro dell'influenza dei gruppi sostituenti è da tenere in debito conto. I casi noti sono però così poco numerosi ch'è impossibile interpretare il fenomeno fondandosi su una regola generale.

**Regola di Koerner.**

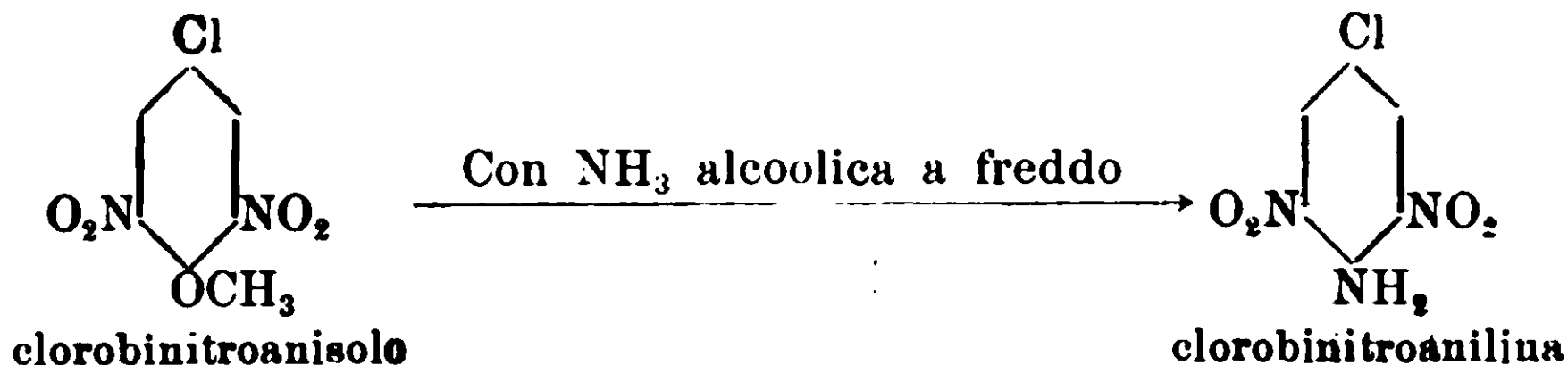
L'influenza del gruppo — $NO_2$ sulla sostituibilità di altri elementi o gruppi atomici fu esposta chiaramente da G. Koerner ([2]) nel 1874. In un capitolo della sua memoria sulla determinazione del luogo chimico nell'anello benzenico, viene trattata la quistione della « dipendenza fra l'azione del gruppo — $NO_2$ che favorisce la sostituibilità del cloro, bromo, iodio, ecc. e la posizione relativa dello stesso gruppo — $NO_2$ ». Credo pertanto necessario fermarmi brevemente nella esposizione dei fatti sperimentali accertati. Il Koerner dice: « L'azione *rilassante* del gruppo — $NO_2$ che facilita l'uscita ossia la sostituibilità del cloro (e del Br, I, $NH_2$, $OCH_3$ ecc.) si limita (nei derivati bi- e trisostituiti almeno) a quegli atomi, alogeni, ecc., che rispetto a questo gruppo $NO_2$ trovansi nelle posizioni 1, 2 (pari a 1, 6) e 1, 4 ; e non si estende punto a quelli che si trovano rispetto allo stesso gruppo nella posizione 1, 3 (o 1, 5) ». Degli esempii portati a dimostrazione di questa regola, che dovrebbe chiamarsi « regola di Koerner », ricordo i due seguenti :

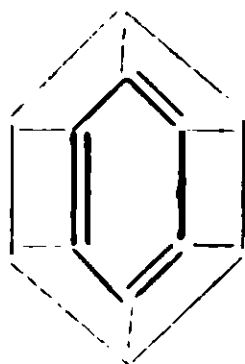
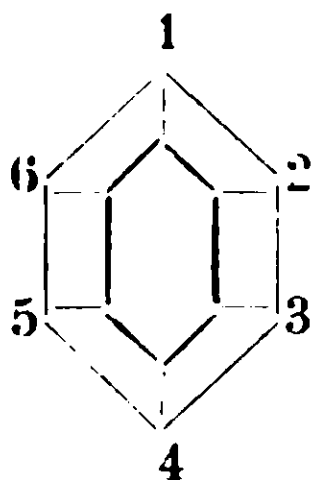
$NO_2$, $NO_2$, Cl — Con $NH_3$ alcoolica a freddo → $NO_2$, $NO_2$, $NH_2$

clorobinitrobenzene — binitroanilina

([1]) Journ. chem. Soc., *59*, 722 (1891(. Inoltre Kehrmann, Berichte, *32*, 2605 (1899).

([2]) Gazz. chim. ital. *4*, 305 (1874). V. » Opera classica », p. 258.

Cl — $O_2N$ — $NO_2$ — $OCH_3$    —— Con $NH_3$ alcoolica a freddo ——→    Cl — $O_2N$ — $NO_2$ — $NH_2$

clorobinitroanisolo      clorobinitroanilina

**Considerazioni sulla struttura del benzene.**

Il prof. G. Koerner, fin dal 1874 riconosceva chiaramente che la regola sull'azione rilassante del gruppo nitrico si può spiegare difficilmente con lo schema dell'anello benzenico di Kekulé:

o anche, si può dire, con l'altro più semplice.

secondo il quale i sei atomi di carbonio sono legati regolarmente fra loro e con gli atomi d'idrogeno. Se la forza totale di affinità è divisa regolarmente, ne viene di conseguenza che l'influenza rilassante che esercita un gruppo nitrico. mettiamo in posizione 1. deve andare degradando d'intensità dalla posizione 2 a quella 4. In realtà avviene che l'influenza rilassante d'un gruppo in posizione 1 è maggiore per le posizioni 2 e 4 e minore, o quasi nulla, per la posizione 3. Per spiegare questa contradizione il Koerner si richiama alla sua formola grafica del benzene, esposta nel 1869 [1], che si identifica in una delle proiezioni nello spazio della formola centrica di Claus. Secondo questa configurazione i dodici atomi si trovano disposti in quattro piani paralleli fra loro; nei due piani esterni si

[1] Giornale di scienze naturali ed economiche di Palermo, V. 241 (1869). V. anche Opera classica, p. 259.

trovano i tre atomi d'idrogeno 1, 3, 5 e 2. 4, 6 e nei due piani interni rispettivamente tre atomi di carbonio.

L'atomo di carbonio unito all'atomo d'idrogeno 1 è legato direttamente agli atomi di carbonio che saturano gli atomi d' idrogeno 4, 2 e 6, ma è legato indirettamente ai due atomi di carbonio che saturano gli atomi d'idrogeno 3 e 5. Così, non solo si spiegano i fenomeni di azione rilassante cennati, ma si chiarisce anche la trasformazione dei derivati monosostituiti in bisostituiti, trasformazione la quale conduce nella più parte dei casi alla formazione dei derivati 1, 4 e 1, 2, mentre quelli 1, 3 si ottengono quasi sempre per via indiretta.

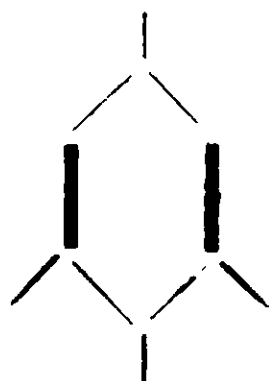
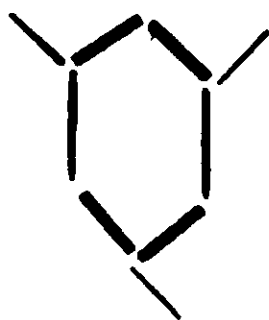
*
* *

Nella discussione del grado della forza di affinità totale disponibile nel nucleo benzenico è d'uopo accennare a una veduta espressa recentemente da Flürscheim [1]. Se i sei atomi di carbonio dell'anello benzenico sono legati regolarmente fra di loro con sei atomi d'idrogeno, la forza totale di affinità del nucleo dev'essere suddivisa in modo corrispondente. Si ammetta, per es., che nel nucleo benzenico entri un atomo di alogeno, il quale sposti in un certo senso l'equilibrio della equipartizione della forza totale di affinità, legandosi più fortemente all'atomo di carbonio. Se — postula Flürscheim — ciò si verifica, l'atomo di carbonio cederà meno affinità ai due atomi di carbonio coi quali è legato e quindi, per converso, questi acquistano maggiore affinità libera, che non in precedenza. Alla loro volta impiegano tutta o una parte di questo eccesso di affinità per legare più saldamente gli atomi che si trovano in posizione *meta* rispetto all'atomo di carbonio sostituito con l'alogeno. Si vede subito che nelle posizioni *orto* e *para*, riguardo all'atomo sostituito con l'alogeno, esiste disponibile una affinità relativamente maggiore di quella che si aveva in precedenza nel nucleo benzenico [2].

Nuovi sostituenti possono perciò attaccarsi a questi punti. Le quantità libere di affinità vengono indicate da Flürscheim con segni

(1) Journ. pr. chem. *66*, 321 (1902); *71*, 497 (1905); *76*, 165, 185 (1907), Berichte, *39*, 2015 (1906). Journ. Chem. Soc., *95*, 718 (1909; *97*, 84 (1910).

(2) Cfr. la pregevole opera di F. Henrich: Theorien der organischen Chemie, p. 108. Braunschweig, 1912.

più grossi, per cui nel caso ora accennato si ottiene la figura seguente:

Se l'atomo di carbonio invece può impiegare una quantità maggiore di affinità con gli atomi di carbonio in posizione *orto*, legandoli più saldamente, per gli atomi di carbonio che si trovano in posizione *meta*, resta libera una affinità maggiore. In tal caso si ottiene la figura:

Questa veduta di Flürscheim è stata combattuta da J. Obermiller ([1]) e da Holleman ([2]) poichè realmente se essa può interpretare molti fatti, altri ne lascia ancora inspiegati.

Alle opinioni di Flürscheim, l'Holleman muove varie obiezioni, fra cui ricordo le seguenti: — Osservando gli schemi di Flürscheim non si comprende per quale ragione la sostituzione debba verificarsi nel modo in cui egli la fa avvenire, poichè secondo il modo di rappresentazione da lui usato si presentano contemporaneamente nelle posizioni *meta* ed *orto* un legame forte ed uno debole. Da ciò si evince o che si forma principalmente il composto *para* insieme a quantità quasi eguali di quello *orto* e *meta*, oppure debbono formarsi quantità quasi eguali dei composti *orto* e *meta*. Queste possibilità in realtà non si verificano. Anche il concetto di composto «cedevole» e «saldo» di Flürscheim è affatto ipotetico. L'Holleman afferma giustamente che l'essere un sostituente attaccato ad un composto debolmente o saldamente dipende anche dai composti con cui esso entra in reazione. Un esempio tipico è quello del benzene

([1]) Jonrn. pr. Chem., *75*, 1 (1907); *77*, 78 (1908).

([2]) Holleman: Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, p. 211. Leipzig, 1910.

monoalogenato. Comunemente si crede che l'alogeno sia legato saldamente nell'anello benzenico ed effettivamente esso resiste all'azione di parecchi agenti che sottraggono facilmente l'alogeno ai composti alogeno-alchili. Ma pure è noto che l'alogeno dell'anello benzenico può essere sostituito dal magnesio.

*
* *

Un'applicazione della concezione corpuscolare atomica della valenza positiva e negativa alla interpretazione strutturistica della molecola del benzene è stata fatta recentemente dallo Shipley Fry [1]. Questi cerca di chiarire la regola di Crum Brown e Gibson [2] che riguarda la formazione dei biderivati del benzene e cioè come si possa determinare se un derivato bisostituito del benzene è un composto *meta* o un miscuglio di *orto* o *para*.

Già il Nölting [3] tentò di riunire i radicali in classi distinte per i *meta-*, gli *orto-* e i *para-* derivati. La regola di Crum Brown e Gibson si basa sul principio che *tutti quei composti che non si ossidano direttamente dànno un miscuglio di orto e para-biderivati; mentre quei composti che sono suscettibili di ossidazione dànno un derivato* **meta**. Quindi, quando in un composto del tipo

$$C_6H_5X$$

X è riferibile al tipo R.HX; esso dà *orto* e *para*-biderivati e quando è da considerarsi del tipo R.HOX dà *meta*-biderivati.

Uno dei molti esempi suffraganti questa regola è quello del clorobenzene, che, per nitrazione, da *l'orto* e il paranitroclorobenzene, mentre il nitrobenzene con la clorurazione dà solo il *meta*-nitroclorobenzene. Secondo la regola di Crum Brown e Gibson il clorobenzene è da considerarsi un derivato del tipo HCl, non ossidabile direttamente ad acido ipocloroso, mentre il nitrobenzene è da considerarsi un derivato dell'acido nitroso che, per ossidazione, produce direttamente acido nitrico.

Ecco pertanto come Shipley Fry applica la concezione atomico-corpuscolare della valenza positiva e negativa alla costituzione del ben-

(1) Zeitschr. phys. ch., *76*, 885, 412, 591 (1911). J. Amer. chem. Soc. *34*, 664 (1912); *36*, 248, 262, 1035 (1914); *37*, 855, 2368 (1915).
(2) Journ. chem. Soc., 61, 367 (1899).
(3) Berichte, *9*, 1797 (1876).

zene. Se un atomo monovalente porta una carica uguale a quella dei corpuscoli e se esso è considerato come l'inizio e la fine di un tubo di unità Faraday, può logicamente ritenersi che, sia allo stato di jone, sia in combinazione chimica, si comporti in due modi diversi a seconda che esso è monovalente positivo o negativo.

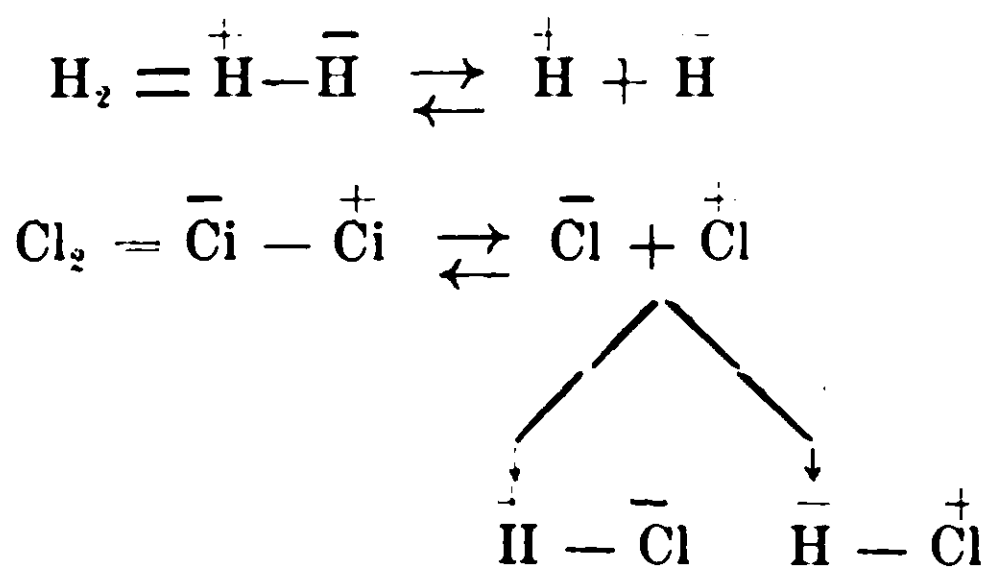
Secondo la teoria corpuscolare od elettronica si rappresenta ad es: il cloro molecolare e l'idrogeno molecolare per mezzo delle formole

$$\overset{-}{Cl}--\overset{+}{Cl} \qquad\qquad \overset{+}{H}--\overset{-}{H}$$

mentre la loro combinazione chimica che precede la dissociazione si può indicare con le formole seguenti:

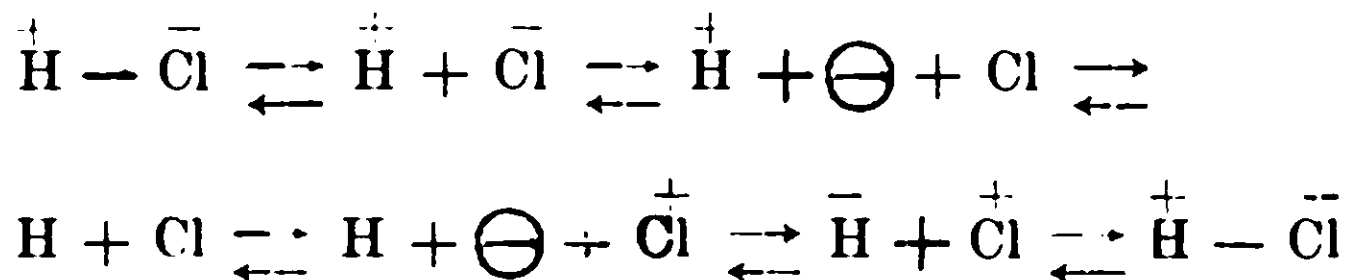
$$H_2 = \overset{+}{H}-\overset{-}{H} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{H}$$

$$Cl_2 = \overset{-}{Ci} - \overset{+}{Ci} \rightleftarrows \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Cl}$$

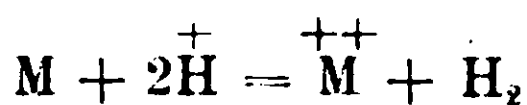
$$\overset{+}{II} - \overset{-}{Cl} \qquad \overset{-}{H} - \overset{+}{Cl}$$

Quando perciò sono possibili due o più tipi di una data formola di struttura, essi possono essere chiamati *isomeri elettronici* o semplicemente *elettromeri*.

Inoltre si può ammettere che per una trasformazione di elettroni un elettromero possa essere cambiato in un altro come indica lo schema.

$$\overset{+}{H} - \overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \ominus + Cl \rightleftarrows$$

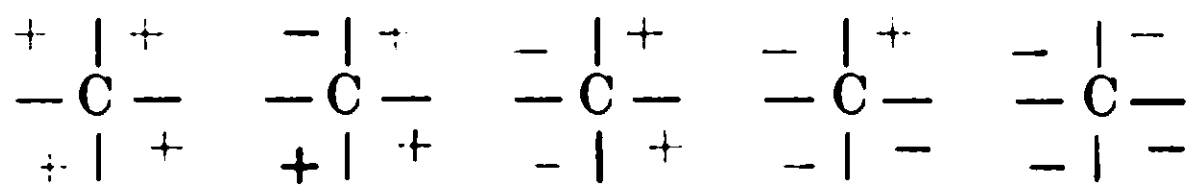
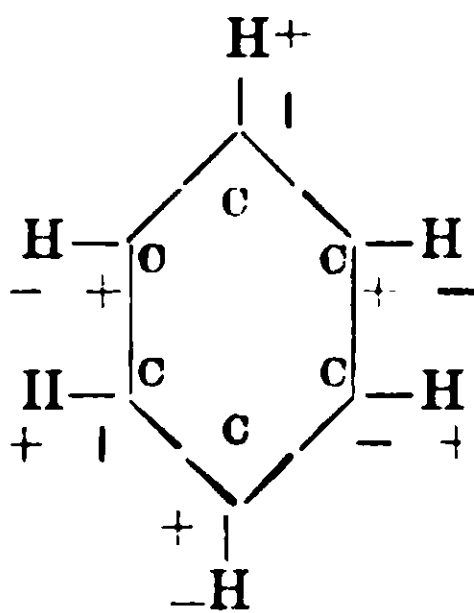
$$H + Cl \rightleftarrows H + \ominus + \overset{+}{Cl} \rightleftarrows \overset{-}{H} + \overset{+}{Cl} \rightleftarrows \overset{+}{H} - \overset{--}{Cl}$$

Per es. l'IICl dà in soluzione acquosa joni $\overset{+}{H}$ e joni $\overset{-}{Cl}$; perciò è molto probabile che le molecole che si dissociano siano del tipo $\overset{+}{H} - \overset{-}{Cl}$. In soluzione deve però ammettersi, in seguito all'elettrolisi, la presenza di joni H negativi per riduzione catodica e joni H positivi per ossidazione anodica. Prescindendo dai fenomeni dell'elettrolisi possono aversi joni cloro positivi, ad es. nella formazione del-

l'acido ipocloroso per azione del cloro sull'acqua e joni idrogeno negativi per azione di un acido su un metallo secondo l'eguaglianza:

$$M + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{M} + H_2$$

L'atomo monovalente quindi a seconda che è positivo o negativo si comporta come jone o in combinazione chimica con altri atomi in due modi diversi.

Di un atomo bivalente può mostrarsi che esso è capace di comportarsi in tre modi, secondo che le sue valenze sono ambedue positive o negative o l'una positiva e l'altra negativa. Parimenti un atomo trivalente può comportarsi in quattro modi, e così via. In generale si può dire che se la valenza è uguale a $n$, possono formarsi $n + 1$ tipi.

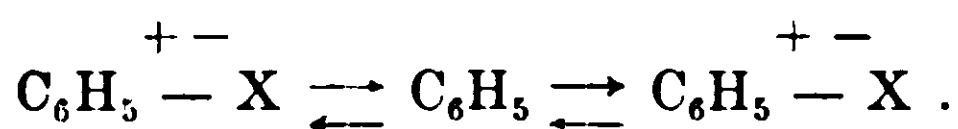
Lo Shipley Fry estende quindi l'ipotesi della valenza positiva e negativa agli atomi del nucleo benzenico. Se questi nuclei sono composti dei diversi tipi di carbonio indicati nello schema.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| + \| + | − \| + | − \| + | − \| + | − \| − |
| — C — | — C — | — C — | — C — | — C — |
| + \| + | + \| + | − \| + | − \| − | − \| − |

in modo che ogni nucleo consti di tre paia di tipi combinati (I e V, II e IV, III e III), che sono ordinati simmetricamente, sono possibili solo sei configurazioni - La formola tipica fra quelle elettroniche o elettromere possibili è la seguente:

essa spiega il comportamento *orto-para*, in contrapposto a quello *meta*; cioè quando un dato atomo di H è negativo gli atomi di idrogeno che si trovano nelle posizioni *orto* e *para* sono ambedue positivi, mentre quello che si trova nella posizione *meta* è negativo; e viceversa.

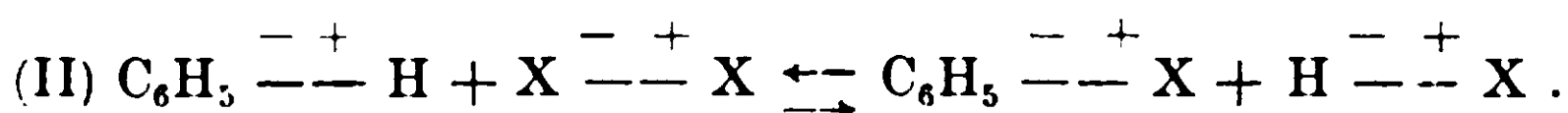
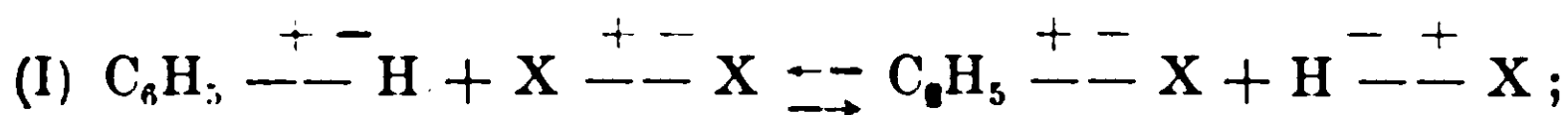
Come già si è visto, la formula di Kòrner mostra l'esistenza di due gruppi di atomi di idrogeno e cioè il gruppo 1, 3, 5 e quello 2. 4, 6. In accordo con ciò la formola elettronica mostra come il gruppo 1, 3, 5, si comporti negativamente, il gruppo 2, 4, 6 positivamente. Secondo l'ipotesi della valenza positiva e negativa sono possibili i due derivati monosostituiti del benzene,

$$C_6\overset{-}{H_5} - \overset{+}{X} \text{ e } C_6\overset{+}{H_5} - \overset{-}{X},$$

mentre in realtà se ne conosce uno solo. Ciò vuol dire o che gli elettromeri non sono separabili con i mezzi fisici ordinari o che l'uno viene trasformato nell'altro per trasposizione di elettroni.

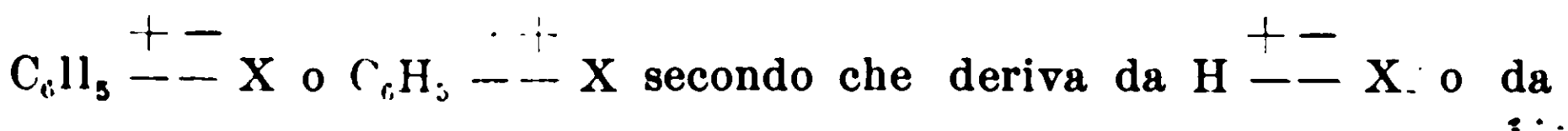
$$C_6H_5 \overset{+\,-}{-} X \rightleftarrows C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5 \overset{+\,-}{-} X .$$

Un'altra spiegazione possibile dell'esistenza di un solo derivato monosostituito, dove sono possibili due elettromeri, si trova nel fatto che le reazioni, per mezzo delle quali si introducono sostituenti, sono reversibili. Per es. la formazione dei derivati monoalogenati si può rappresentare con le due seguenti eguaglianze elettroniche in cui l'alogeno molecolare è $X_2 = X \overset{+\,-}{-} X$:

$$\text{(I)}\ C_6H_5 \overset{+\,-}{—} H + X \overset{+\,-}{—} X \rightleftarrows C_6H_5 \overset{+\,-}{—} X + H \overset{-\,+}{—} X ;$$

$$\text{(II)}\ C_6H_5 \overset{-\,+}{—} H + X \overset{-\,+}{—} X \rightleftarrows C_6H_5 \overset{-\,+}{—} X + H \overset{-\,+}{—} X .$$

Queste reazioni sono reversibili, ne segue quindi che i fattori fisici che determinano il tipo dell'HX messo in libertà, condizionano il tipo del $C_6H_5X$ formatosi.

Il primo passo importante per spiegare questa regola si può compiere stabilendo una differenza tra X in HX e X in HOX. Dal punto di vista della valenza positiva e negativa (ritenendo l'idrogeno positivo monovalente e l'O negativo bivalente) segue necessariamente che X si comporta negativamente in HX, mentre si comporta positivamente in HOX: ciò si deduce dalle formole elettroniche:

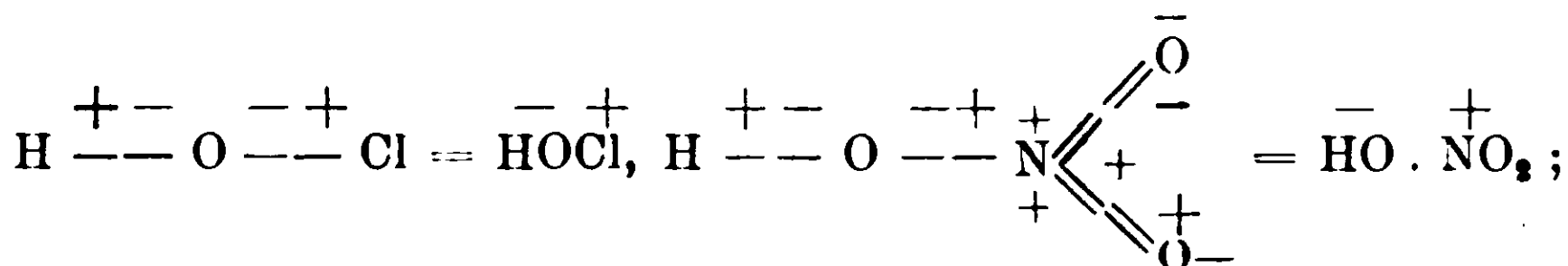
$$H \overset{+\,-}{—} X\ ,\ H \overset{+\,-}{—} O \overset{-\,+}{—} X$$

Perciò un monoderivato del benzene può essere o $C_6H_5 \overset{+\,-}{—} X$ o $C_6H_5 \overset{-\,+}{—} X$ secondo che deriva da $H \overset{+\,-}{—} X$ o da

$\overset{+}{H}\overset{-}{—}\!—\overset{-}{O}\overset{+}{—}X$. Quando perciò X è in $C_6H_5X$ negativo e il sostituente positivo o viceversa, si hanno gli *orto* e i *para* derivati; se invece X e il sostituente sono dello stesso segno, allora si forma il derivato *meta*. - Tale principio rappresenta la combinazione della regola di Crum Brown-Gibson con la formula elettronica del benzene.

Volendo fare un'applicazione dei principi finora esposti al clorebenzene e al nitrobenzene si ottengono le due formole seguenti:

$$\overset{+}{C_6H_5}\,.\,\overset{-}{Cl} \qquad e \qquad \overset{-}{C_6H_5}\,.\,\overset{+}{NO_2}\,;$$

L'acido ipocloroso e l'acido nitrico si rappresentano con le formole

$$\overset{+}{H}\overset{-}{—}\!—\overset{-}{O}\overset{+}{—}\!—Cl = \overset{-}{HO}\overset{+}{Cl},\ \overset{+}{H}\overset{-}{—}\!—\overset{-}{O}\overset{+}{—}\!—\overset{+}{\underset{+}{N}}\!\left\langle\begin{matrix} \overset{-}{+}\!\!/\!\!/\overset{-}{O} \\ + \\ \overset{+}{\diagdown}O- \end{matrix}\right. = \overset{-}{HO}\,.\,\overset{+}{NO_2}\,;$$

quando perciò $\overset{+}{C_6H_5}\overset{-}{Cl}$ viene nitrato, il cloro-radicale e il nitro-radicale, avendo polarità diversa, debbono prendere le posizioni *orto* e *para*; nella clorurazione del nitrobenzene i radicali posseggono polarità eguali, quindi si ha l'entrata del gruppo sostituente nella posizione *meta*.

*
* *

Tra le tante formole del benzene proposte in tempi diversi [1] ho creduto di richiamare l'attenzione sugli schemi descritti in precedenza perchè mostrano, con tre ordini diversi di considerazioni logiche, quanto arduo sia il problema di una formola del benzene, capace d'interpretare i processi di sostituzione che avvengono nell'anello esagonale.

A voler considerare la costituzione del benzene con la guida di una teoria preformata e preordinata si finisce per cadere nel campo delle questioni astratte, sia pure scientificamente non prive di valore.

Le teorie scientifiche, è ormai assodato dopo i conati del Mach e del Duhem, non hanno un valore assoluto; ancor meno assoluto è

[1] Cfr il riassunto fatto dallo Stewart: Steroochemistry - p. 502, London 1907.

il significato dei modelli meccanici con cui si cerca di rappresentare la realtà fenomenica. Il problema della costituzione del benzene deve solo acquistare chiarezza con l'indagine di tutti i processi di sostituzione, con lo studio dell'influenza dei gruppi che entrano nell'assetto molecolare del benzene e dei suoi derivati. A ciò hanno mirato le ricerche sistematiche condotte da uomini come A. v. Baeyer [1] Lobry de Bruyn [2] e altri e più recentemente da G. Koerner [3] ed Holleman [4].

Ma le lacune che ancora esistono nel campo de' derivati aromatici, rendono problematica, per il momento, la soluzione della costituzione del benzene.

***

Harry Shipley Fry in una memoria recente [5] a proposito dei risultati da me ottenuti nelle Note II e III di queste mie « Ricerche sui nitroderivati aromatici » fa alcune considerazioni sulla labilità di un gruppo nitrico in posizione orto rispetto ad un altro gruppo nitrico, basandosi sulla sua concezione elettronistica della molecola del benzene.

Questi casi di « labilità » di un gruppo nitrico in alcuni polinitrocomposti aromatici io ho cercato di interpretarli fondandomi sulla regola di Körner e di Laubenheimer dell'azione *rilassante* che esercitano alcuni atomi o gruppi elettronegativi nella molecola del benzene.

Questa interpretazione è una conseguenza diretta di fatti sperimentali ben accertati e sopratutto non si basa sopra una formola qualsivoglia di costituzione del benzene. Secondo me ciò conferisce maggior valore alla spiegazione data, in quanto, allo stato attuale delle nostre conoscenze, non è possibile decidere quale sia tra le molte formole di costituzione del benzene, quella che meglio rappresenti e coordini i risultati sperimentali.

Senza conoscere la memoria accennata dello Shipley Fry, io avevo, nelle pagine precedenti, ricordato estesamente e, credo, accurata-

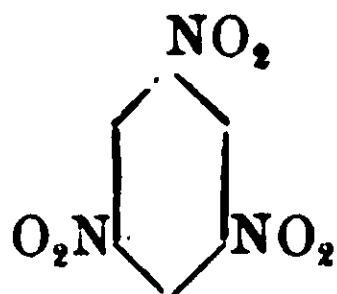
(1) Annalen, **245**, 123 (1888).
(2) Rec. P. B. 14. 160 (1895); *15*, 84 (1896).
(3) Rend. Acc. Lincei, *25*, I, 595 (1906).
(4) Rec. P. B. *35*, 1 (1915).
(5) Journ. Amer. chem. Soc. *38*, 1323 (1916).

mente, la sua concezione elettronistica: ma di proposito non ho voluto accettare questa od altra ipotesi. Vi sono ancora molti fatti che sfuggono ad una coordinazione teorica; a mio parere, la formola elettronistica di costituzione del benzene, come vien presentata, non è completamente accettabile. Riconosco però che il tentativo dello Shipley Fry costituisce un bel progresso dalla concezione elettronistica di J. J. Thomson. Il concetto di *isomeri elettronici* introdotto dal Fry è interessante e si riallaccia al tentativo del Thomson di far rivivere l'antico dualismo elettrochimico berzeliano. A questo riguardo non ho che a riferirmi a quanto scrive H. C. Jones nel suo Trattato di Chimica Fisica (1). Questo argomento è stato addotto recentemente anche da I. Guareschi nel suo lavoro: *Berzelius e la sua opera scientifica* (2).

Ed ora, tanto per restare nel tema dei nitrocomposti aromatici, riporterò un esempio che, secondo me, non può essere interpretato con la formola elettronistica del benzene del Fry.

Ho ricordato, nelle pagine precedenti, che il trinitrobenzene simmetrico

$NO_2$

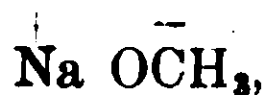
$O_2N$ $NO_2$ ,

in presenza di metilato sodico sostituisce un gruppo $-NO_2$ con un metossile. Questo fatto non è in accordo con nessuna delle formole finora proposte per la molecola del benzene.

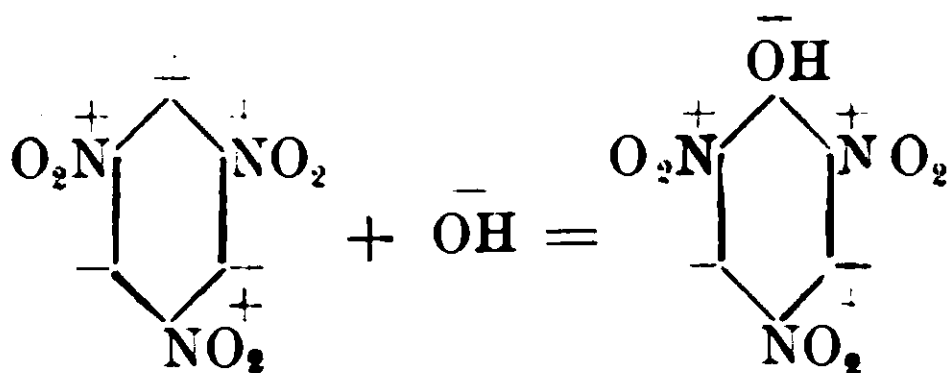
Nel trinitrobenzene 1 : 3 : 5 i tre gruppi nitrici stanno rispettivamente l'uno coll'altro in posizione *meta* e quindi sono tutti elettricamente dello stesso segno, come risulta dagli schemi seguenti:

$O_2N$ I $NO_2$ — $NO_2$      $O_2N$ II $NO_2$ — $NO_2$

(1) Ediz. it. p. 334. Milano 1913.
(2) Suppl. Annuale Enc. *31*, 400 (1915).

Secondo la concezione elettronistica, rappresentando il metilato sodico con lo schema

$$\overset{+}{Na}\,\overset{-}{O}CH_3,$$

si ha che solo la formola I concorda con l'esperienza, in quanto un gruppo di polarità negativa è sostituito da un altro gruppo di eguale polarità. Ma d'altro canto, questa formola non spiega il fatto che il trinitrobenzene simmetrico dia con ferricianuro di potassio ([1]), trinitrofenolo. Questa reazione viene però spiegata dalla formola elettronistica II

$$C_6H_3(\overset{+}{N}O_2)_3 + \overset{-}{O}H = C_6H_2(\overset{-}{O}H)(\overset{+}{N}O_2)_3$$

Quale delle due formole elettroniche è dunque da accettare? Ecco un dualismo che rende, almeno per ora, la concezione elettronistica del benzene non esente completamente da eccezioni.

**Roma, Istituto chimico della R. Università.**

---

## Miscugli di esplosivi nitrati
## Nota II di M. GIUA

In una nota precedente ([2]) ho descritto alcuni sistemi binari di nitroderivati aromatici i quali trovano in questo periodo larga applicazione come *alti esplosivi*. Ho preso particolarmente in esame il trinitrotoluene $\alpha$, adoperato su vasta scala come esplosivo frantumante.

Fra i problemi sorti con l'attuale conflagrazione europea, vi è quello dell'impiego di quantità enormi di materiale esplosivo; ora, l'uso del trinitrotoluene deve subire una limitazione per l'impossibilità di ottenere il toluene in quantità sufficiente dal catrame di carbon fossile e dallo stesso gas illuminante. Nè migliore fonte di

([1]) Hepp: Annalen, *215*, 352 (1882).
([2]) Gazz. chim. ital. *45*, II, **32**, (1915).

codesto idrocarburo aromatico sono alcuni tipi di petroli, perchè in questi finora non ne sono state riscontrate che piccole quantità.

Presso alcune nazioni il problema è stato risolto trasformando il benzene, che accompagna in quantità rilevante il toluene nel catrame di carbon fossile, in acido picrico, esanitro-difenilamina e, limitatamente, in tetranitrometilanilina [1].

L'impiego quindi di grandi quantità di acido picrico oltre che in Francia, che sempre se ne è valsa dopo l'applicazione fattane da Turpin, anche in altre nazioni, rende interessante praticamente la conoscenza del comportamento nella fusione dell'acido picrico col trinitrotoluene.

I pericoli che accompagnano la fusione e la compressione dell'acido picrico, come è noto, hanno portato all' impiego di miscele esplosive meno sensibili all'urto, in cui all'acido picrico vengono aggiunti altri nitrocomposti aromatici. Al riguardo sono state brevettate anche miscele di acido picrico e trinitrotoluene [2].

Più oltre descrivo il sistema binario acido-picrico-α-trinitrotoluene, riportando i dati di esso sistema. Tra i due componenti non ha luogo nessuna combinazione chimica.

L'eutettico, che fonde a 55°, giace, nella curva di equilibrio, a una concentrazione del 34 % in peso di acido picrico e 66 % di trinitrotoluene (v. figura).

Riporto inoltre alcune temperature di solidificazione del sistema α-trinitrotoluene–canfora. La canfora diminuisce il grado di sensibilità di molti esplosivi, come è noto da varie applicazioni fatte nelle polveri senza fumo [3]. Data la grande affinità che hanno quasi tutti i nitrocomposti aromatici per alcuni metalli, coi quali formano sali molto pericolosi, l'uso della canfora potrà avere in avvenire grande diffusione anche nelle cariche degli esplodenti. La canfora, almeno fino alla concentrazione in peso dell'80 %, non si combina col trinitrotoluene, ma forma un semplice eutettico che fonde a circa 52°.

(1) Sulla necessità della trasformazione del benzene in esanitro-difenilamina ho richiamato l'attenzione in una Nota pubblicata nel « Monitore tecnico » di Milano [vol. *21*, 146 (1915)] e nella « Zeitschr. f. g. Schiess — u. Sprengstoffwesen del 15 maggio 1915.

(2) La Chem. Fabr. Griesheim (D. R. P. 69897, del 30 genn. 1892) propose di fondere l'acido picrico con 5-15 % di trinitrotoluene.

(3) Cfr. A. Marshall: « Explosives, their Manifacture, properties » Test and History, pp. 511 e segg. London 1915.

*Sistema α-trinitrotoluene-acido-picrico.*

| Quantità di trini-trotoluene in gr. | Quantità di acido picrico in gr. | % in peso di trini-trotoluene | % in peso di acido picrico | Inizio della cristal-lizzazione | Tempera-tura eutettica |
|---|---|---|---|---|---|
| 14.404 | 0 | 100 | 0 | 80°.6 | — |
| » | 0.844 | 94.47 | 5.53 | 76 .9 | — |
| » | 2.036 | 87.62 | 12.38 | 72 .7 | — |
| » | 3.683 | 79.63 | 20.37 | 66 .2 | — |
| » | 5.3184 | 73.03 | 26.97 | 60 | 56° |
| » | 7.859 | 64.69 | 35.31 | 57 .5 | 55 .4 |
| » | 10.391 | 58.09 | 41.91 | 67 .5 | 55 .4 |
| » | 12.049 | 54.44 | 45.56 | 71 .7 | 55. 3 |
| 0 | 9.9628 | 0 | 100 | 121°.7 | — |
| 1.119 | » | 10.10 | 89.90 | 111 .2 | — |
| 2.124 | » | 25.66 | 74.34 | 99 .5 | — |
| 4.541 | » | 31.31 | 68.69 | 90 .2 | — |
| 5.840 | » | 36.88 | 63.12 | 86 .1 | — |
| 8.975 | » | 47.38 | 52.62 | 77 | 55°.3 |
| 11.721 | » | 54.05 | 45.95 | 69 | 56 |

*Sistema α-trinitrotoluene-canfora.*

| % in peso di α-trini-trotoluene | % in peso di canfora | Inizio della cristallizzazione | Temperatura eutettica |
|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 80°.6 | — |
| 90 | 10 | 72 .5 | — |
| 80 | 20 | 67 .7 | — |
| 70 | 30 | 63 .1 | 53° |
| 60 | 40 | 57 | 52 .3 |
| 50 | 50 | 58 | 51 .8 |
| 40 | 60 | 74 .5 | 52 |
| 30 | 70 | 103 .6 | — |

**Osservazioni sul punto di fusione del trinitrotoluene-α**

Il punto di fusione del trinitrotoluene 1:2:4:6 è ancora materia d'indagine, per quanto non sieno poche le ricerche fatte in proposito. Il problema ha acquistato un certo valore dopo l'introduzione del trinitrotoluene nella tecnica degli esplodenti. Wilbrand ([1]) lo scopritore del trinitrotoluene 1:2:4:6, trovò che esso fonde a 82°; ma praticamente poi si è constatato che codesto valore è alquanto più alto di quello vero. Sì che a qualsiasi fabbrica di esplodenti sarebbe affatto impossibile fornire un prodotto sufficientemente puro con un punto di fusione superiore a 81°.

Il capitolato italiano per la fornitura di questo esplosivo stabilisce come limite del punto di fusione 80°5-82° e 79°5 come limite inferiore del punto di solidificazione.

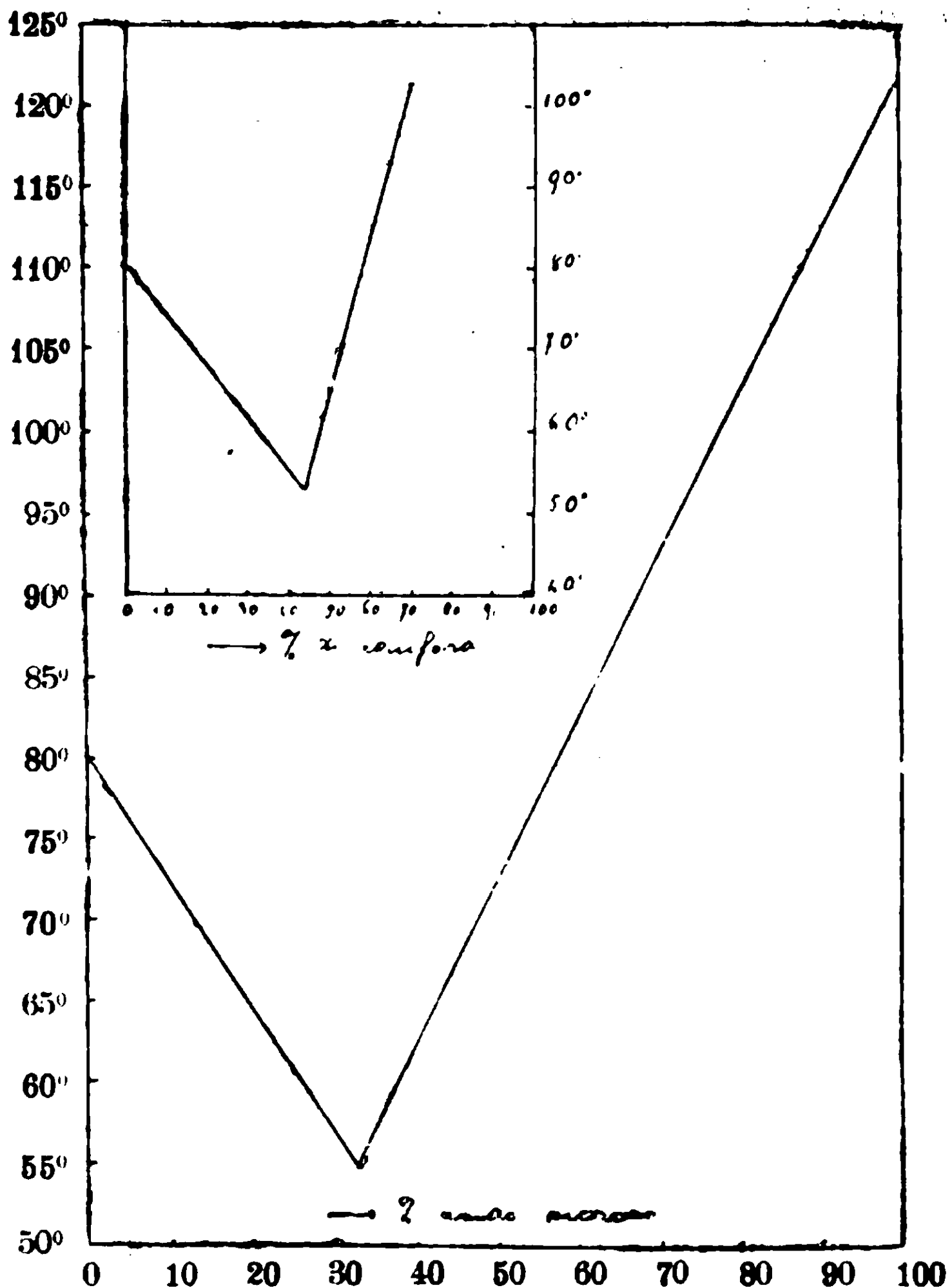
In un lavoro recente W. Rintoul ([2]) ritorna sulla quistione, eseguendo esperienze dalle quali risulta che il trinitrotoluene 1:2:4:6 fonde fra 80° 8 e 80° 85.

La seguente tabella mostra le ricerche fatte in precedenza sul punto di fusione del trinitrotoluene.

| Osservatori | DATI BIBLIOGRAFICI | Punto di fusione trovato |
|---|---|---|
| Wilbrand . . . | Annalen d. Chem. *128*, 170 (1863) | 82° |
| Mills ([2]) . . . . | Phil. Mag. (4) *50*, 19 (1875 . . . | 78 .85 |
| Brunswig . . . | Explosivstoffe, p. 149, 1909 . . . | 80 .54 |
| Comey . . . . | Journ. Ind. Eng. Chem. 1910, p. 130 | 80 .6 |
| Vasquez . . . . | Mem. d'Artilleria. sett. 1910. . . | 80 .6 |
| Milani . . . . | Expl. en Italie di Molinari e Quartieri 1913, p. 170. . . . . . | 80 .4 |
| Molinari e Giua . | Rend. R. Istit. Lomb. *46*, 532 (1913) | 80 .65 |

([1]) Journ. of the Soc. of. chem. Industrie, 1915, p. 61.

([2]) Il valore riportato da Rintoul riguardo alla determinazione del Mills non è sufficientemente esatto. E. I. Mills nella sua nota: « On Nitra-

Nelle sue esperienze, Rintoul adoperò del toluene che distillava entro l'intervallo di $^1/_2$ grado; per nitrazione ottenne un mononitro-solido che cristallizzò più volte da alcool e distillò nel vuoto. Da

questo mononitro ottenne il binitro 1:2:4, e quindi il trinitrotoluene col punto di fusione accennato, dopo varie cristallizzazioni da alcool.

Egli sperimentò nel modo seguente: seccò con cura il trinitrotoluene riscaldandolo debolmente per due o tre ore e introdusse il

---

ted Toluol » (loc. cit.) per nitrazione diretta del toluene ottenne un prodotto fusibile a 78°.85; nitrando il mononitrotoluene liquido (orto) ottenne un prodotto fusibile a 78°.88 e nitrando il mononitrotoluene solido (para) ottenne un trinitro — con punto di fusione a 80°.54. Fra i tre valori trovati dal Mills si deve quindi sceglierò l'ultimo.

tubo contenente la sostanza in un bagno scaldato a 80°; elevando quindi molto lentamente la temperatura (entro circa $^1/_2$ ora) notò il punto di fusione del trinitrotoluene.

Nelle esperienze mie e di Molinari citate da Rintoul, il trinitrotoluene venne purificato non solo con ripetute cristallizzazioni da alcool, bensì con la distillazione nel vuoto.

Con la ricerca di Rintoul — come probabilmente con altre simili che potranno farsi in seguito — non credo che si possa giungere alla soluzione del problema di assegnare all'$\alpha$-trinitrotoluene un punto di fusione tale da eliminare qualsiasi controversia.

Quasi tutti gli sperimentatori hanno seguito procedimenti simili nelle linee generali, come del resto è possibile fare in una determinazione così semplice, ma in alcuni particolari e sopratutto nella durata della operazione si è proceduto diversamente. Il metodo seguito da Rintoul è buono, ma non credo che possa entrare nell'uso quotidiano dei Laboratori che spesso debbono controllare molte cariche separatamente.

Occorre quindi non solo precisare il modo della determinazione. bensì indagare se al metodo del punto di fusione non sia da preferirsi quello del punto di solidificazione, che senza dubbio dà risultati più concordanti.

Roma — Laboratorio chimico della Sanità Pubblica.

---

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# Sopra il nero del pirrolo
## Nota preliminare di A. ANGELI [1]

Giunta il 28 settembre 1916.

Le mie ricerche sopra i processi di ossidazione determinati dall'acqua ossigenata in presenza di acido acetico, non si sono limitate a quelle che si riferiscono al gruppo degli azocomposti; io ho altresì esteso l'impiego di questo reattivo anche ad alcuni derivati ciclici che nella loro molecola contengono uno ovvero più atomi di azoto, ed in questa Nota preliminare accennerò brevemente ai risultati ottenuti dal pirrolo, allo scopo principalmente di poter proseguire indisturbato lo studio dei prodotti che in tal modo si formano e che io mi riservo di estendere anche ai pirroli sostituiti.

Lo studio dei composti che i derivati del pirrolo forniscono per azione dei mezzi ossidanti, è stato già argomento di importanti lavori. Le prime esperienze in proposito vennero eseguite da Ciamician [2], il quale ha trovato che i pirroli, per trattamento con acido nitrico, forniscono derivati della maleinimmide. In seguito W. Küster ha ossidato con acido cromico gli acidi ematinici [3] e l'emopirrolo [4] e, poco dopo, Plancher e Cattadori [5] hanno fatto reagire lo stesso reattivo, sotto forma di miscela cromica di Beckmann, sopra il pirrolo ed i metilpirroli; in tal modo pervennero, fra altro, alla maleinimmide che ancora non si conosceva.

Questa trasformazione in derivati dell'acido maleico è importante non solo perchè permette di stabilire se una sostanza è realmente un derivato del pirrolo, ma anche perchè ci fornisce il mezzo per determinare il posto che i sostituenti occupano nell'anello pirrolico di partenza.

Il processo poi di autossidazione, che il pirrolo subisce sotto l'influenza dei raggi luminosi, è stato recentemente studiato pure da Ciamician e Silber [6], i quali hanno trovato che in tal modo il

(1) Dai Rendiconti Lincei, voi. XXIV (1915), 2° sem., pag. 3.
(2) Berliner Berichte, *37* (1904), 4212.
(3) Ibid., *33* (1900), 3021.
(4) Ibid., *35* (1902), 2953.
(5) Questi Rendiconti (1903), 1° sem., pag. 10; ibid. (1904), 1° sem., pag. 489.
(6) Questi Rendiconti (1912), 1° sem., pag. 619.

pirrolo viene completamente trasformato in prodotti catramosi e carboniosi che gli autori non hanno esaminato, in sali ammonici, in derivati cristallini complessi $C_{12}H_{14}N_2O_5$ e finalmente in immide succinica. La formazione di quest'ultima sostanza dimostra che anche in questo caso l'anello pirrolico fondamentale si è mantenuto inalterato. Ora, io ho trovato che il pirrolo in soluzione acetica, per azione dell'acqua ossigenata fino ad un certo punto si comporta in modo analogo a quanto Ciamician e Silber hanno osservato nel processo di autossidazione; anche in questo caso infatti si ottiene un prodotto che possiede tutti i caratteri dell' immide succinica: ma contemporaneamente se ne forma un altro (e forse più d'uno) colorato in nero, e che per maggiore brevità chiamerò *nero di pirrolo*. E' insolubile in quasi tutti i solventi, ma si scioglie facilmente negli alcali. Per le mie esperienze ho adoperato pirrolo sintetico della fabbrica Th. Schuchardt, e per ogni grammo di pirrolo ho impiegato circa 2-3 grammi di peridrol Merck, con la quantità sufficiente di acido acetico in modo che tutto rimanga in soluzione. Dopo breve tempo, a temperatura ordinaria, il liquido diventa bruno-verdastro, colore che nello spazio di un paio di giorni passa al bruno nero. Talvolta il prodotto si separa spontaneamente, sotto forma di polvere nera sottilissima; altre volte è necessario di aggiungere acqua: ma in modo più facile si determina la separazione aggiungendo una soluzione acquosa di solfato sodico. Come si vede, con molta probabilità, si tratta della coagulazione di un colloide. Il composto, raccolto su filtro e lavato con acqua, viene ridisciolto in poco alcali e dal liquido filtrato si riprecipita per aggiunta di acido acetico ovvero di acido solforico diluito. Si ottiene così sotto forma di una polvere finissima, intensamente colorata in nero tendente al bruno. Venne seccato a 120° e si analizzarono prodotti di differenti preparazioni, in cui vennero anche impiegate quantità differenti di ossidante. Sebbene i numeri ottenuti presentino una certa concordanza, non credo ancora prudente di considerare come definitivi i risultati; la storia del nero di anilina ne offre un bell'esempio.

La formazione di un tale prodotto, come ognun ben comprende presenterebbe un interesse molto limitato; ma quello che maggiormente ha colpito la mia attenzione è il fatto della grande rassomiglianza che questo composto presenta con le *melanine*, le quali, come

è noto [1], sono pigmenti amorfi, colorati in nero o bruno, che si riscontrano nei peli, nella pelle dei negri, nelle cellule epiteliali della retina, nella sepia, in alcune neoformazioni patologiche, nel sangue e nell'urina di taluni malati. Sono insolubili nell'acqua, alcool, etere, cloroformio ed acidi diluiti; alcune sono poche solubili negli alcali, altre vi si sciolgono invece con grande facilità; talune sono prive di zolfo, mentre altre ne sono abbastanza ricche. Sembra che ancora non sia stato possibile di superare le difficoltà che presentano il loro isolamento e la loro purificazione, tanto che è dubbio se il prodotto finale, in seguito ai trattamenti coi vari reattivi, non possieda una composizione diversa da quello di partenza [2]; però, secondo Hofmeister [3], la loro composizione presenta una certa concordanza nel fatto che nelle diverse melanine il rapporto atomico non si scosta molto dal valore N:H:C = 1:5:5. Lo stesso ho potuto constatare io per il prodotto da me ottenuto.

Le melanine non presentano le reazioni degli albuminoidi, e nemmeno forniscono i loro prodotti di scissione [4]; così non si ebbero leucina, tirosina, cistina, fenoli ecc.; invece dànno facilmente pirrolo, indolo, scatolo, nitrili e piridina [5]. Ed anche il prodotto da me ottenuto per fusione con potassa, ovvero per semplice riscaldamento, sviluppa insieme con basi piridiche, vapori che colorano intensamente in rosso una scheggia di abete bagnata con acido cloridrico (reazione dei pirroli e degli indoli) [6].

Per ulteriore azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica, la polvere nera passa lentamente in soluzione, ed il liquido diventa prima aranciato, colore che poi passa al giallo, con una lieve fluorescenza verde. A questo riguardo ricorderò che anche la melanina dei capelli si scolora per azione dell'acqua ossigenata, tanto che

(1) O. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie. V ed. (1904), pag. 600.

(2) E. Abderhaldon, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden (1909), II vol., parte 1, pag. 763.

(3) C. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie (1909), voi. I, pag. 744.

(4) O. Cohnheim. Chemie der Eiweisskörper, III ed. (1911), pag. 275.

(5) A. Oswald, Lehrbuch d. chem. Pathologie (1907), pag. 489.

(6) E' noto che i pirroli possono facilmente trasformarsi in derivati dell'indolo. M. Dennstedt, Chem. Zentralblatt (1901) II, 1135; G. Plancher, Beri. Berichte *35* (1902), 2606; confronta anche Meyer-Jacobson, Lehrbuch, voi. II, parte 3, fasc. 1, pag. 153.

questa viene anche adoperata per far diventare biondi i capelli neri o castanei.

Naturalmente, le esperienze finora eseguite, non mi permettono ancora di asserire che il prodotto da me ottenuto appartenga realmente a quella classe di composti che si chiamano melanine ([1]) ; ma, come si è visto, le analogie che ho riferito sono notevoli, e d'altra parte tutti sono d'accordo nell'ammettere che la formazione di queste sostanze sia dovuta ad un processo di ossidazione. Se una rassomiglianza sussiste. le mie esprerienze porterebbero anche una conferma all'ipotesi che Samuely ([2]) ha formulato alcuni anni or sono, sulla origine di tali composti. Egli ammette infatti che il processo sia diviso in due fasi : 1) La *scissione di composti ciclici dalla molecola albuminoide*, probabilmente in seguito all'azione di fermenti autolitici; 2) La *trasformazione di questi composti ciclici in melanine per azione ossidante di alcuni fermenti*. In alcuni casi il processo può complicarsi per il fatto che anche gruppi accessori, contenenti zolfo e ferro, possono prendere parte al processo di condensazione. I composti ciclici che si staccano dalle albumine potrebbero quindi essere pirrolo o suoi derivati, i quali successivamente subiscono il processo di ossidazione.

Pubblico con tutto riserbo i risultati delle mie esperienze ancora preliminari, che per diverse ragioni ho dovuto interrompere.

Ringrazio il dott. Luigi Alessandri per il valido aiuto che mi ha prestato nell'esecuzione delle presenti ricerche.

([1]) Non sono mancate esperienze dirette a produrre artificialmente le melanine; così p. es. la glucosammina, il triptofano, la sieroalbumina e l'albume d'uovo, per prolungata ebollizione con acidi minerali diluiti forniscono prodotti scuri, neri o bruni (le cosiddette sostanze umiche o melanoidine); inoltre Ducceschi, ossidando la tirosina con clorato, ebbe del pari composti colorati in scuro ; ma evidentemente si tratta di reazioni che sono ben diverse da quelle che si compiono negli organismi e che conducono a derivati di tutt'altra natura.

([2]) C. Oppenheimer. Handbuch der Biochemie, voi. I. pag. 749.

# Sopra il nero pirrolo

## II. Nota di A. ANGELI e LUIGI ALESSANDRI

(Giunta il 28 settembre 1916).

Questa seconda Nota è un seguito del lavoro che lo scorso anno [1] abbiamo pubblicato, sopra lo stesso argomento; essa risente naturalmente l'effetto delle circostanze eccezionali in cui vennero eseguite le esperienze, le quali rappresentano, più che altro, una serie di saggi finora eseguiti allo scopo di trovare le condizioni nelle quali le sostanze si formano in modo più facile e con maggior rendimento di stabilire in modo almeno approssimato la loro composizione, nonchè di esaminare quale influenza esercita la posizione dei sostituenti sulla natura dei prodotti che per lo stesso trattamento forniscono gli omologhi del pirrolo.

Per questa ragione noi pubblichiamo con tutto riserbo ed anche in via provvisoria i risultati finora ottenuti, giacchè, trattandosi di sostanze lo studio delle quali presenta le maggiori difficoltà, non è escluso che le ulteriori indagini possano anche modificare i dati cui finora siamo pervenuti.

Come abbiamo già accennato nella prima comunicazione, questo studio ci sembra di un certo interesse, soprattutto in vista della grande rassomiglianza che alcuni di questi prodotti presentano con le *melanine*, cioè con quei pigmenti colorati che sono tanto diffusi in natura [2]. Senza dubbio gli stessi ovvero analoghi prodotti potranno formarsi anche per mezzo di altri processi di ossidazione, ed è noto che composti colorati in modo più o meno intenso sono stati osservati da tutti coloro che hanno lavorato col pirrolo; da tutti però venne trascurato il loro studio, e noi crediamo di essere stati i primi a richiamare su di essi tutta l'attenzione che meritano [3].

Ossidazione del pirrolo. — Come si è gia detto, le nostre prime esperienze hanno avuto, più che altro, un carattere orientativo allo

[1] Rend. Lincei, vol. XXIV (1915), 2 sem., pag. 3.

[2] O. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 5. ediz. (1904), pag. 600.

[3] Quanto prima descriveremo altresì le ossidazioni del pirrolo effettuate dalle ossidasi, nonchè i prodotti che si formano per autossidazione del sale sodico del nitroso pirrolo.

scopo di determinare le condizioni in cui l'ossidazione procede in modo migliore. Si è incominciato dal variare il rapporto dei pesi delle sostanze che si ponevano a reagire, la concentrazione rispetto all'acido acetico puro ovvero in presenza di altri solventi. Come si è posto in rilievo nella I Nota, è necessario aggiungere l'acqua ossigenata nella soluzione di pirrolo raffreddata con ghiaccio; nei giorni successivi basta lasciare la bevuta in cui si opera, in una capsula di acqua a temperatura ordinaria. L'acqua ossigenata venne sempre adoperata sotto forma di « peridrol » della casa Merck.

*Esperienza 1ª*. Si posero a reagire gr. 3 di pirrolo (Schuchardt) sciolti in 20 cc. di acido acetico con gr. 3 di peridrol; il mattino seguente, il tutto si è rappreso in uua massa gelatinosa nera: agitando, si separano fiocchi neri ed il liquido apparisce fortemente colorato in bruno verdastro. Dopo quattro giorni, nell'aria della bevuta si riscontra dubbia la reazione dell'acido peracetico e si raccoglie il prodotto su filtro di carta indurita, alla pompa; il liquido fortemente colorato, viene diluito con acqua, la quale determina la separazione di fiocchi neri; per ebollizione dà vapori che arrossano un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico; non contiene più acido peracetico. Il liquido acetico rimanente venne raffreddato con ghiaccio, aggiunto ancora 1 gr. di peridrol, e lasciato di nuovo a se stesso. Il precipitato nero prima raccolto su filtro, venne lavato con acido acetico sino a che questo passò incoloro, e poi con acqua; secco passava gr. 0.3. L'acido acetico di lavaggio, per aggiunta di acqua, dette ancora gr. 0,15 di prodotto nero bruno.

L'acqua-madre acetica, trattata ancora con 1 cc. di peridrol, dopo altri tre giorni, diluita con acqua, dette altri gr. 0.35 di prodotto nero, lavato e secco. Le acque acetiche, evaporate a pressione ridotta lasciaron indietro uno sciroppo che non venne ulteriormente studiato. Il liquido distillato dava la reazione dell'acido peracetico, e sebbene debole, anche quella dei pirroli.

*Esperienza 2ª*. Si adoperarono 1 grammo di pirrolo e 3 gr. di peridrol. Dopo 7 giorni il liquido, che dava ancora la reazione dell'acido peracetico e quella dei pirroli, si diluì con acqua; il prodotto separato, lavato con acqua e secco, pesava gr. 0.97, Le acque madri acetiche vennero evaporate nel vuoto riscaldando su b. m.; e lo sciroppo rimasto, asciugato sopra acido solforico, venne ripreso con al-

cool. Si separa una sospensione colorata in rosso bruno, la quale si raccoglie in filtro; il liquido limpido filtrato, per aggiunta di etere, separa nuovamente un pulviscolo simile al precedente. Evaporando il liquido sino a piccolo volume, rimane uno sciroppo aranciato che con una traccia di succinimide, si rapprende in cristalli. Il liquido acquoso acetico, distillato dalle acque madri, conteneva ancora acido peracetico, ma non dava più in modo sensibile la reazione dei pirroli.

*Esperienza 3ª*. Gr. 1 di pirrolo, diluito con egual volume di acido acetico glaciale e con molto etere, venne trattato con gr. 3 di peridrol, agitando e raffreddando con acqua.

In modo identico, gr. 1 di pirrolo sciolto in molto etere, si trattò con gr. 3 di peridrol. ma senza aggiungere acido acetico. In entrambi i casi non si notò riscaldamento nè variazione di colore.

Dopo quattro giorni, i due liquidi vennero versati in capsule e lasciati evaporare all'aria: la soluzione acida era lievemente colorata e lasciò una massa gelatinosa nera, che, ripresa con acqua, lavata con acqua bollente e seccata, pesava gr. 0,32. E' solubile lentamente ma solo parzialmente, in soda diluita.

Invece la preparazione senza acido acetico lasciò indietro un olio giallognolo che non venne ulteriormente esaminato.

*Esperienza 4ª*. A gr. 5 di pirrolo, sciolti in acido acetico glaciale e raffreddato con ghiaccio, vennero aggiunti, a piccole porzioni gr. 10 di peridrol; si lasciò due ore in presenza di ghiaccio e poi in bagno d'acqua a temperatura-ambiente. Il colore del liquido passò per tutte le sfumature, dal verde chiaro al verde scuro; nel domani aveva incominciato a separarsi una polvere nera, e dopo due giorni, si aggiunse acqua in eccesso; il prodotto venne raccolto su filtro e lavato prima con acqua e poi con alcool; secco, all'aria, pesava gr. 2. Le acque madri acetiche vennero evaporate in capsula a b. m. fino a consistenza sciropposa, riprese con poca acqua e filtrate a caldo. La sostanza nera, che in tal modo rimase indisciolta, pesava gr. 0,6; è solubile negli alcali e riprecipita con gli acidi.

Il filtrato venne nuovamente evaporato, e poi ripreso con acqua trattato con nero animale a caldo e poi evaporato ancora a b. m. e finalmente in essiccatore. Dopo qualche tempo, incominciò a separarsi una sostanza cristallina, poco colorata in giallo sporco, la quale venne raccolta su filtro alla pompa, lavata con poca acqua e ricri-

stallizzata da acqua bollente. Si ebbe così una polvere cristallina che a 159° fonde con sviluppo gassoso; ricristallizzata ancora, fonde a 164°, sempre con sviluppo gassoso; riscaldando ulteriormente, il liquido si colora in azzurro intenso. Di questa sostanza si dirà più sotto.

*Esperienza* 5ª. Gr. 10 di pirrolo (C. Erba), diluiti con circa 130 cc. di acido acetico glaciale, vennero trattati nel solito modo con gr. 20 di peridrol, lasciati in ghiaccio per circa 9 ore, e poi 6 giorni in bagno d'acqua a temperatura-ambiente. Trascorso questo tempo, si diluì con acqua, si raccolse il prodotto su filtro e si lavò con acqua fino a che questa per evaporazione lasciava un residuo trascurabile: allora si lavò ripetutamente con alcool a freddo, e poi si lasciò asciugare all'aria e finalmente in essiccatore: pesava gr. 2,2. Le acque madri acetiche, intensamente colorate in giallo bruno, vennero concentrate a b. m. (nei vapori non si riscontrò acqua ossigenata), poi riprese con acqua, evaporate di nuovo ed infine riprese con altra acqua: si separa così una massa bruno-nera che, lavata con acqua e seccata all'aria, pesava gr. 3,2.

La porzione di 2.2 separata per la prima, posta in una calzetta di carta da filtro, venne esaurita a ricadere con alcool, rinnovando questo di ora in ora ed evaporando ogni volta l'alcool per vedere il residuo che lasciava. Dopo circa otto ore, l'alcool incominciò a ricadere incoloro e, per evaporazione lasciò un lieve residuo costituito principalmente da pochissimo composto nero passato attraverso la carta da filtro insieme con tracce di olio colorato in giallo bruno. Il residuo rimasto nella calzetta si lasciò asciugare prima all'aria e poscia nel vuoto sopra acido solforico. Una parte di essso venne sciolta a freddo in soda caustica diluitissima; il liquido intensamente colorato in bruno nero venne filtrato con grande cura e quindi trattato con acido solforico diluito sino a che arrossava la carta di tornasole.

Il prodotto nero venne raccolto su filtro di carta indurita, lavato con molta acqua, lasciato asciugare all'aria e finalmente sopra acido solforico. Si ebbero così piccoli blocchi neri a frattura splendente, che a volte presentano come riflessi metallici giallognoli. Venne finamente triturato e poi tenuto nel vuoto sopra acido solforico sino a peso costante.

All'analisi fornì i seguenti risultati [1].

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| gr. | 0.1758 | di sost. | diedero | gr. | 0.3868 | di $CO_2$ | e gr. | 0.0765 | di acqua |
| » | 0.1711 | » | » | » | 0.3749 | » | » | 0.0744 | » |
| » | 0.1535 | » | » | c.c. | 20.2 | di azoto a | 7°.9 e | 766 | mm |
| » | 0.1412 | » | » | » | 18.5 | » | 12° e | 757 | » |

In 100 parti:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C | 60,01 | 59,76 | — | — |
| H | 4,87 | 4,87 | — | — |
| N | — | — | 15,91 | 15,63 |

La sostanza, riscaldata su lamina di platino, non fonde e incarbonisce senza mutare di aspetto. Riscaldata sul fondo di un tubo da saggio manda vapori, in parte facilmente volatili ed in parte meno, che poi si condensano sulle pareti del tubo; una parte cristallizza, l'altra rimane sotto forma di goccie giallognole: tali vapori arrossano fortemente un fuscello di abete bagnato con acido c oridrico.

Una piccola parte delle prime acque madri acetiche di lavaggio del prodotto nero separatosi per primo e colorate in giallo rossastro fu evaporata a b. m., e si notò separazione, anche alla superficie, di sostanza bruna-nera amorfa; un'altra porzione venne trattata con solfato sodico, ma non si osservò separazione apprezzabile di prodotto solido. Allora le rimanenti acque madri furono evaporate a bassa pressione e lasciarono indietro uno sciroppo trasparente, colo-

[1] Ancora prima di queste abbiamo eseguito altre analisi, i risultati delle quali ci hanno fatto comprendere che si tratta di sostanze che bruciano con grandissima difficoltà. Così da uno stesso campione si ebbero i seguenti numeri:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| gr. | 0.0816 | di sostanza | diedero | gr. | 0.1711 | di $CO_2$ | e gr. | 0.0336 | di acqua; |
| » | 0.1410 | » | » | » | 0.3030 | » | » | 0.0570 | » |
| » | 0.1242 | » | » | c.c. | 15.8 | di azoto a | 24° e | 750 | mm. |

In 100 parti:

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 57.19 | 58.61 | — |
| H | 4.61 | 4.53 | — |
| N | — | — | 14,43 |

Nella seconda l'ossigeno si è fatto passare più a lungo che non nella prima per le successive determinazioni di azoto fu necessario mescolare intimamente a parte la sostanza con ossido di rame prima d'introdurla nel tubo a combustione.

rato in bruno, che si seccò nel vuoto sopra calce ed acido solforico. Anche questo sciroppo fornisce in modo marcatissimo la reazione dei pirroli.

Furono del pari evaporate nel vuoto anche le acque madri filtrate dal prodotto bruno-nero separato per secondo; e lo sciroppo residuo, trasparente e molto colorato, lasciato a sè stesso, si rapprese in una massa cristallina impregnata di un liquido denso, da cui venne separata. I cristalli si raccolsero su filtro e si lavarono un paio di volte con poca acqua calda. Secchi, nel vuoto, si decompongono con sviluppo gassoso a 157° e per ulteriore riscaldamento, la massa fusa si colora in azzurro, in modo identico al prodotto cui si è accennato nella esperienza 4ª; stemprato con acqua, colora intensamente in rosso un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. Si tratta dunque della stessa sostanza. Il prodotto venne sciolto in alcool bollente, trattato con poco nero animale, ed il liquido limpido venne filtrato ed evaporato a piccolo volume. Per raffreddamento si separò un prodotto cristallino, lievemente colorato in giallognolo; decantate le acque madri, i cristalli vennero lavati ripetutamente con alcool caldo, poco per volta, ed infine asciugati nel vuoto sopra acido solforico. Per l'analisi venne finamente triturato e poi asciugato per circa tre quarti d'ora a 80°. All'analisi, fornì i seguenti numeri:

Gr. 0,1613 di sostanza diedero gr. 0,3423 di $CO_2$ e gr. 0,1008 di acqua.

G. 0,1559 di sostanza diedero gr. 0,3297 di $CO_2$ e gr. 0,0970 di acqua.

Gr. 0,1799 di sostanza diedero cc. 25,5 di azoto a 9°,8 e 747 mm.

In 100 parti:

| | Trovato | | | Calcolato per $C_{12}H_{17}N_3O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| C | 57,88 | 57,68 | — | 57,37 |
| H | 7,00 | 6,97 | — | 6,77 |
| N | — | — | 16,82 | 16,73 |

La sostanza ingiallisce alla luce, e la sua soluzione acetica non si colora con acqua ossigenata. La soluzione alcoolica è instabile al permanganato. Sciolta in acqua calda e poi aggiungendo alla soluzione raffreddata alcune goccie di percloruro di ferro, si colora in

bruno; dopo qualche tempo, si separa una polvere bruna insolubile in acqua ma che si scioglie negli alcali colorando il liquido intensamente in bruno; gli acidi la riprecipitano.

Fusa e sovrariscaldata con cautela, si colora intensamente in azzurro; riscaldata in tubo da saggio, come si è già detto, fornisce vapori che arrossano fortemente un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico.

La soluzione acetica evaporata a b. m. lasciò separare, insieme con sostanza inalterata, una polvere azzurro-violacea, che molto rassomiglia l'indaco ovvero alcuni suoi derivati.

*Esperienza 6ª*. Gr. 7,5 e gr. 10,8 di pirrolo (Th. Schuchardt), diluiti rispettivamente con 50 e 75 cc. di acido acetico glaciale, vennero trattati, nelle condizioni precedentemente descritte, con gli uguali pesi di peridrol e si lasciarono per otto ore in ghiaccio. Nel domani i liquidi bruni si erano rappresi in una massa nera gelatinosa, e si tennero ancora circa tre giorni in acqua a temperatura-ambiente. Trascorso questo tempo, si raffreddarono nuovamente con ghiaccio e si aggiunsero rispettivamente altri cc. 15 e cc. 25 di acido acetico e gr. 7,5 e 10,8 di peridrol, lasciando ancora otto ore in ghiaccio e successivamente quattro giorni a temperatura ambiente. La reazione dell'acqua ossigenata era sempre manifesta e, trascorso questo tempo i due liquidi vennero mescolati, diluiti con molta acqua e poi lasciati per qualche tempo a sè in modo che il precipitato si raccogliesse bene e potesse venire meglio filtrato.

Il prodotto, raccolto su filtro, lavato con acqua fredda fino a che passò del tutto incolora, venne seccato prima all'aria e poscia sopra acido solforico: pesava gr. 5,4. Si pose in calzetta di carta da filtro e si bollì a ricadere per 8-10 ore con alcool, vale a dire fino a che questo ricadeva scolorato. Il peso del prodotto si ridusse a gr. 4,5. Si sospese allora la sostanza in soda caustica diluitissima e si lasciò così per un giorno ed una notte, dopo di che la soluzione venne filtrata e riprecipitata con acido solforico diluito, adoperando il tornasole come indicatore. Il prodotto venne accuratamente lavato con acqua, asciugato, polverizzato e quindi mantenuto su acido solforico nel vuoto sino a peso costante. Polvere nerissima come le precedenti che all'analisi fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,1950 di sostanza diedero gr. 0,4241 di $CO_2$ e gr. 0,0814 di acqua.

Gr. 0,1315 di sostanza diedero cc. 17,4 di azoto a 11°,2 e 750 mm.

In 100 parti:

| | |
|---|---|
| C | 59,31 |
| H | 4,68 |
| N | 15,68 |

L'acqua madre acetica, da cui venne separato il nero del pirrolo, si concentrò a bassa pressione; e lo sciroppo bruno che rimane fu seccato su acido solforico e calce. Bollendo tale residuo con etere, questo lascia a sua volta, per evaporazione, uno sciroppo pure rosso bruno, che lentamente cristallizza ed ha tutto l'aspetto della succinimmide.

*Esperienza* 7ª. Gr. 10 di pirrolo (regalati dal prof. Plancher), diluiti con 110 cc. di acido acetico glaciale, furono trattati, seguendo le solite cautele, con gr. 30 di peridrol e lasciati in ghiaccio per alcune ore e poi a temperatura-ambiente. Il mattino successivo, dal liquido colorato in bruno scuro si era separata una polvere nera. Dopo circa 3 giorni, era ancora presente acido peracetico, e si divise il liquido in due porzioni: l'una venne diluita con acqua in eccesso mentre l'altra si lasciò a se stessa per altri quattro giorni. In questa ultima si notò che, mentre il composto nero separatosi andava lentamente ridisciogliendosi, il colore bruno scuro del liquido sovrastante volgeva verso il rosso bruno, in piccolo spessore con tendenza al giallo.

La porzione del nero separata dalla prima metà del liquido venne raccolta sopra filtro e lavata con acqua bollente. Asciugata prima all'aria e poi nel vuoto, pesava gr. 1,6; le acque madri, evaporate a pressione ridotta, lasciarono uno sciroppo rosso-bruno. Il prodotto nero venne quindi esaurito a ricadere per otto ore con alcool e, dopo asciugato all'aria, venne disciolto in soda diluitissima: i granuli dalla polvere, da prima rigonfiarono e poi lentamente passarono in soluzione. In questo caso, a differenza dei precedenti, la soluzione alcalina filtrata venne *agitata con nero animale* e poi filtrata di nuovo: il liquido limpido così ottenuto si acidificò con acido cloridrico adoperando il metilorange come indicatore. Il nero separatosi venne lavato con molta acqua, asciugato all'aria, polverizzato e quindi tenuto sopra acido solforico sino a peso costante.

Gr. 0,2237 di sostanza diedero gr. 0,4769 di $CO_2$ e gr. 0,0860 di acqua.

Gr. 0,1128 di sostanza diedero cc. 14,2 di azoto a 9°,1 e 762 mm.

Gr. 0,1254 di sostanza diedero cc. 15,7 di azoto a 8°,1 e 765 mm.

Da cui in 100 parti:

| | |
|---|---|
| C | 58,14 |
| H | 4,31 |
| N | 15,27 - 15,30 |

La seconda porzione del liquido, vale a dire quella che rimase più a lungo a contatto col peridrol, venne del pari lavata con acqua bollente ed asciugata; pesava gr. 1,55. Venne esaurita con alcool in apparato ad estrazione, sciolta in soda diluitissima e, come la precedente, trattata con nero animale a freddo, filtrata, riprecipitata con acido cloridrico e poi lavata con acqua e seccata sopra acido solforico sino a costanza di peso.

Gr. 0,1813 di sostanza diedero gr. 0,3852 di $CO_2$ e gr. 0,0704 di acqua.

Gr. 0,1389 di sostanza diedero cc. 18,2 di azoto a 10°,2 e 743 mm.

Gr. 0,3258 di sostanza diedero gr. 0,05054 di azoto (metodo di Kjeldahl).

In 100 parti:

| | |
|---|---|
| C | 57,95 |
| H | 4,35 |
| N | 15,44 - 15,51 |

Le acque madri acetiche di questa porzione di nero di pirrolo vennero evaporate a b. m. fino a consistenza di sciroppo: riprendendo con acqua, si separò una polvere bruna che fu raccolta su filtro e lavata accuratamente con acqua. La sostanza così ottenuta venne sciolta in soda diluitissima; il liquido, intensamente colorato in bruno rossastro trattato a freddo con nero animale, filtrato ed acidificato con acido cloridrico, adoperando il tornasole come indicatore. Il precipitato bruno rossastro si raccolse su filtro e si lavò con molt'acqua.

Il prodotto secco aveva il solito aspetto di blocchetti molto lucenti a frattura concoide. La polvere è marrone-scura. Seccato nel

vuoto sopra acido solforico sino a peso costante, fornì all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,1631 di sostanza diedero gr. 0,3303 di $CO_2$ e gr. 0,0713 di acqua.

Gr. 0,1224 di sostanza diedero cc. 14,7 di azoto a 10°,2 748 mm.

in 100 parti:

| | |
|---|---|
| C | 55,23 |
| H | 4,90 |
| N | 14,25 |

L'immide succinica, che cristallizza abbondantemente, insieme con altri prodotti, dagli sciroppi che si hanno evaporando i liquidi acetici da cui si separò il nero di pirrolo, venne purificata da benzolo bollente, adoperando nero animale per liberarla da poco olio giallognolo. Si ottiene così sotto forma di cristalli incolori che, polverizzati, seccati sopra acido solforico e poi per una mezz'ora in stufa a 80°, fondono a 125°.

All'analisi fornì i seguenti numeri:

Gr. 0,1824 di sostanza diedero cc. 21,6 di azoto a 10°,5 755 mm.

In 100 parti:

Calcolato per $C_4H_5NO_2$: N 14,14.

Trovato: N 14,17.

*Esperienza* 8ª. Come tutto lascia intendere, nella formazione del nero di pirrolo prendono parte più molecole di quest'ultima sostanza; e siccome il pirrolo in mezzi acidi ha tendenza a dare polimeri, abbiamo giudicato opportuno, tanto per meglio orientarci, di ossidare con acido peracetico anche il *tripirrolo* del Dennstedt; si trattava insomma di vedere se anche questa sostanza, sottoposta allo stesso trattamento, fosse in grado di fornire prodotti analoghi a quelli che si ottengono dal pirrolo direttamente.

Il tripirrolo fu preparato secondo le indicazioni del Dennstedt. Una porzione venne sciolta in etere e trattata con poco peridrol: non si notò nè riscaldamento nè variazione di colore, e solamente nel domani il liquido aveva assunto una colorazione giallognola.

Un'altra porzione di tripirrolo venne sciolta in acido acetico glaciale, e del pari trattata con un lieve eccesso di peridrol; non si notò il riscaldamento che si verifica nel caso del pirrolo, ed il co-

lore del liquido passò al verdastro che nel domani divenne bruno-chiaro.

La base amorfa che come prodotto secondario si separa con ammoniaca nella preparazione del tripirrolo, per azione del peridrol in soluzione acetica si colorò in verde smeraldo e, successivamente in bruno rossastro.

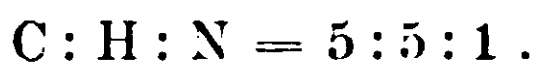
Sempre per avere qualche dato di più, abbiamo preso in esame anche il comportamento di un altro prodotto. Ancora una ventina di anni or sono, uno di noi ha trovato che il pirrolo. per azione della formaldeide, si trasforma immediatamente in una massa amorfa di color bianco-giallastro. Ad 1 cc. di pirrolo, sciolto in acido acetico glaciale e ben raffreddato, si aggiunge 1 cc. di formaldeide al 40 %; il liquido si riscalda, ingiallisce e, dopo poco tempo, si separa il prodotto. Una parte della sostanza, insieme con l'acido acetico madre, lasciata all'aria, poco per volta si colora in roseo e poi in rosso che ha tutto l'aspetto del rosso di pirrolo, e finalmente in bruno intenso. Non venne ulteriormente esaminata.

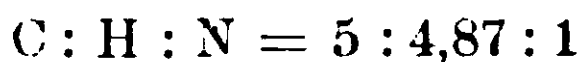
Ad una seconda porzione del prodotto di condensazione, sempre in presenza di acido acetico si aggiunse peridrol. Il colore divenne sempre più scuro; si ebbe cura di constatare di quando in quando la presenza di acido peracetico, e dopo qualche giorno, si aggiunse un'altra piccola quantità di peridrol. In seguito il prodotto venne raccolto su filtro; le acque madri, fortemente colorate, dopo alcuni giorni incominciarono a scolorirsi e vennero buttate. Il prodotto solido, accuratamente lavato con acqua, è d'un rosso bruno intenso; si scioglie quasi completamente in soda diluita e viene riprecipitato dall'acido acetico sotto forma di fiocchi bruno-rossastri. Per riscaldamento questi dànno vapori che arrossano un fuscello d abete bagnato con acido cloridrico. Il loro studio non è ancora finito.

Il nero di pirrolo, ottenuto secondo le preparazioni descritte in principio, si presenta sotto forma di una polvere nerissima, insolubile in quasi tutti i solventi. A lungo andare si scioglie un poco in piridina, ma non si può dire se si tratti di un processo di salificazione. Si scioglie invece negli alcali e nell'ammoniaca, in modo analogo a quanto fanno le melanine naturali, e si comprende che, al pari di queste, esso non può fornire i soliti amminoacidi che si ottengono nella demolizione della molecola degli albuminoidi: invece,

come fanno le melanine, per riscaldamento dà, insieme con prodotti piridici, sostanze che arrossano fortemente una scheggia di abete bagnata con acido cloridrico; senza dubbio, prodotti pirrolici ed indolici. Le melanine forniscono, in determinate condizioni, anche nitrile succinico; il prodotto da noi ottenuto, per ulteriore azione dell'acido peracetico, passa lentamente in soluzione e dà un miscuglio di prodotti fra cui rinvenimmo l'immide succinica. Come abbiamo posto in rilievo ancora nella prima Nota, sono interessanti i mutamenti di colore che la soluzione dell'acido peracetico subisce in presenza di nero di pirrolo; il liquido si fa dapprima rosso-bruno, poi rosso-aranciato e finalmente giallo con lieve fluorescenza verde: in una parola, i cambiamenti di colore che i capelli neri subiscono per trattamento con acqua ossigenata. Anche in questi casi la tinta passa per il rossastro, per finire al biondo [1].

Anche la loro composizione è in accordo col fatto notato da Hofmeister, che cioè *nelle melanine naturali il rapporto atomico non si scosta molto dal valore*

$$C : H : N = 5 : 5 : 1 .$$

Infatti, prendendo in esame i dati che si riferiscono ai prodotti descritti nelle esperienze 5ª e 6ª, si hanno i valori approssimati

$$C : H : N = 5 : 4{,}87 : 1$$

Si accostano pure i dati che si riferiscono alla esperienza 7; ma questi non possono venir utilizzati senz'altro, giacchè in questo caso le soluzioni alcaline dei prodotti vennero trattate con nero animale e perciò non si può escludere, come non raramente avviene, che queste sostanze non abbiano lievemente alterato la loro composizione. Che poi i trattamenti con i vari reattivi possano portare variazioni anche nella composizione delle melanine naturali, è stato posto in rilievo da più di uno sperimentatore, anche senza tener conto del

[1] Come è noto gli abitanti dei paesi caldi hanno per lo più i capelli scuri, mentre invece nelle regioni fredde predominano i biondi. Non è improbabile che questo sia in relazione anche col fatto che il sangue venoso nei paesi tropicali è molto chiaro, perchè in seguito alla minore dispersione di calore, i processi di ossidazione che si compiono nell'organismo per mantenere la sua temperatura sono notevolmente diminuiti.

A. ANGELI.

fatto che in questo caso è molto difficile di liberare i veri pigmenti colorati, da piccole quantità di altre sostanze che li accompagnano ovvero che si formano in seguito ai vari trattamenti. Non solo: ma uno dei migliori conoscitori di questo gruppo di sostanze, Fr. Samuely [1], ritiene che perfino l'azione degli alcali, nella preparazione delle melanine dai tessuti naturali, conduca inevitabilmente a prodotti modificati; l'azione degli alcali infatti, a seconda della concentrazione e della durata, si sottrae ad ogni controllo metodico. D'altra parte bisogna guardarsi anche dall'uso esclusivo degli acidi, secondo il processo di von Fürth e Jerusalem, perchè è noto che dagli albuminoidi, in seguito all'azione idrolitica degli acidi, si formano anche sostanze nere, i così detti acidi melanoidinici che a seconda della loro quantità precipitano amorfi ovvero rimangono disciolti nel liquido idrolizzante. Questi corpi, che sono di natura acida, passano facilmente in soluzione per azione degli alcali, e si comportano come gli stessi acidi melaninici che per azione degli alcali si formano dai veri pigmenti colorati.

Naturalmente, dai dati analitici avuti noi ci siamo guardati bene dal voler calcolare delle formole; ciò sarebbe perfettamente ozioso perchè mancano ancora molti dati. Però fino da ora si può porre in rilievo un fatto: siccome si parte dal pirrolo in cui il rapporto atomico ha il valore: $C:H:N = 4:5:1$ e si arriva a composti per i quali il rapporto si accosta ai numeri $C:H:N: = 5:5:1$, ne consegue che nella formazione di questi prodotti colorati, oltre a molecole intere di pirrolo, hanno dovuto anche concorrere atomi di carbonio provenienti dalla demolizione di altri anelli pirrolici (a meno che non si tratti di omologhi del pirrolo, come può darsi avvenga nei prodotti naturali). Come avvenga questo fatto, lo dimostreranno le ulteriori esperienze che abbiamo in corso; e, fra altro, è anche per questo che noi abbiamo ossidato con acido peracetico il prodotto di condensazione del pirrolo con la formaldeide.

Un altro fatto è meritevole di essere posto in rilievo. Che le melanine si formino in seguito a processi di ossidazione di composti ciclici provenienti dagli albuminoidi, è stato ammesso, ancora alcuni anni or sono, da Fr. Samuely, e le nostre ricerche rendono proba-

[1] E. Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden (1909), volume II, pag. 767.

bile che tali composti ciclici sieno pirrolo ovvero suoi omologhi; non solo, ma le ulteriori esperienze hanno pure assodato che nell' ossidazione del pirrolo (come già lo scorso anno uno di noi aveva ammesso), oltre che il nero di pirrolo, si formano anche altre sostanze variamente colorate (che noi forse non riuscimmo finora ad isolare completamente), la cui composizione è molto affine e che con tutta probabilità rappresentano altrettanti prodotti di ossidazione e forse, in parte, di idrolisi. I seguenti numeri ne dànno qualche esempio:

| | colori neri | bruno | rosso marrone | bianco giallognolo |
|---|---|---|---|---|
| C | 60.01—58.14 | 58.18 | 55.23 | 57.68 |
| H | 4.87— 4.31 | 4.87 | 4.90 | 6.97 |
| N | 15.81—15.27 | 15.22 | 14.25 | 16.82 |

È inoltre interessante il fatto che l'ultima sostanza, quella biancogiallognola che fonde a 164°, ha una grande tendenza a fornire *prodotti colorati in azzurro*. Come è noto, non sono infrequenti in natura i pigmenti che possiedono questo colore, ed uno di noi ha veduto, poco tempo fa, in una casa di Firenze, un magnifico gatto di Angora che aveva una pupilla bruna e l'altra azzurra.

Ancora non abbiamo studiato i caratteri e le proprietà chimiche del nero di pirrolo e, tanto meno, quelli delle sostanze che insieme con esso si formano: per mancanza di tempo, finora abbiamo dovuto limitarci ad eseguire soltanto qualche saggio preliminare.

Una piccola quantità di soluzione alcalina di nero di pirrolo venne trattata con eccesso di polvere di zinco; il colore del liquido scomparisce quasi del tutto e, dopo filtrazione, all' aria lentamente ricomparisce. La soluzione alcalina di nero di pirrolo, per prolungata ebullizione, svolge ammoniaca. Bollito con anidride acetica, non muta d'aspetto; ma, dopo poco tempo, il prodotto non si scioglie più negli alcali diluiti e nemmeno in piridina. Trattando la soluzione alcalina con cloruro di benzoile, non si separa prodotto solido, ed il liquido non muta di colore. Anche agitando la soluzione sodica con solfato di metile nulla si separa. Si è già accennato prima che il nero di pirrolo, per azione dell'acqna ossigenata in soluzione acetica, passa lentamente in soluzione; si ottiene un miscuglio di prodotti, fra cui venne caratterizzata l'immide succinica. La soluzione alcalina viene ossidata a freddo anche dal permanganato di

potassio; da un piccolo saggio eseguito si è ottenuto in tal modo un olio giallognuolo che non tarda a rapprendersi in cristalli. Anche qui si tratta del miscuglio di almeno due prodotti, di cui uno è molto solubile in etere, e l'altro assai poco; quest'ultimo, seccato su piastra porosa. fonde verso 126°. Non vennero ulteriormente esaminati [1].

Allo scopo di estendere la ricerca, abbiamo giudicato opportuno di prendere in esame anche altri prodotti di ossidazione colorati che il pirrolo può fornire. Com'è noto, Ciamician e Silber [2], nella autossidazione del pirrolo alla luce, ottennero immide succinica e derivati cristallini $C_{12}H_{14}N_2O_5$ insieme con prodotti catramosi e carboniosi; siccome gli autori non si sono occupati di questi ultimi prodotti, che sono quelli che a noi interessavano, così abbiamo esposto alla luce circa 20 grammi di pirrolo, in bottiglie a tappo smerigliato piene di ossigeno ed in presenza di poca acqua, dal 7 luglio al 12 ottobre dello scorso anno.

La sostanza solida venne raccolta su filtro, ed il liquido di lavaggio, concentrato a b. m., lasciò indietro uno sciroppo che non venne ulteriormente esaminato. Il prodotto rimasto sul filtro venne sospeso in acqua bollente e poi lavato sino a che il liquido passava quasi scolorito; il residuo insolubile fu seccato nel vuoto e quindi esaurito con alcool bollente in apparecchio a ricadere sino a che l'alcool passava incoloro; l'operazione durò circa 4 ore.

Il prodotto rimasto indisciolto si presenta sotto forma di una massa amorfa che dà una polvere bruna. Pesava circa 6 grammi. Riscaldata su lamina di platino, rigonfia ed annerisce mandando fumi che arrossano un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico; riscaldata sul fondo di un tubo da saggio, dà fumi che si condensano in goccie giallo-brune che hanno odore di ammoniaca e di basi piridiche. Insolubile nei vari solventi, si scioglie invece con facilità negli alcali e nell'ammoniaca. Una porzione del prodotto venne triturata con poco alcool, posta su filtro e trattata sul filtro

[1] Ultimamente ho potuto procurarmi una piccola quantità di una melanina naturale, il *nero di sepia*, proveniente dalla Casa Winsor e Newton di Londra: caratteri e reazioni rassomigliano tanto a quelle del nero di pirrolo che c'è da scambiare un prodotto con l'altro.

A. ANGELI.

[2] Rend. Lincei (1912), 1° sem., pag. 619.

stesso con soda diluitissima; il liquido che passa, intensamente colorato in bruno, venne filtrato nuovamente e quindi acidificato con acido solforico diluito, adoperando il metilorange come indicatore. Il prodotto bruno che si è separato venne lavato con molta acqua, seccato su acido solforico, triturato e poi tenuto in essiccatore fino a costanza di peso.

Gr. 0.1627 di sostanza diedero gr. 0.3471 di $CO_2$ e gr. 0.0708 di acqua;
» 0.1618 » » c.c 21 di azoto a 14°.2 e 750 mm.

In 100 parti :

| | |
|---|---|
| C | 58.18 |
| H | 4.87 |
| N | 15.22 |

Come si vede, la composizione ed i caratteri di questa sostanza si accostano molto a quelli precedentemente descritti. Naturalmente noi non vogliamo azzardare ipotesi che sarebbero per lo meno premature; ci limiteremo quindi ad accennare che la formazione di questo pigmento colorato per azione dell'ossigeno e della luce sul pirrolo forse non è estranea all'imbrunimento che subisce la pelle sotto l'influenza dei raggi solari.

Si intende che noi non ci siamo dati cura di studiare anche i prodotti cristallini che contemporaneamente si formano, giacchè tale ricerca non presentava per noi interesse.

Una volta esaminati così sommariamente i derivati che fornisce il pirrolo. sarebbe stato nostro desiderio di sottoporre allo stesso trattamento anche gli omologhi del pirrolo, allo scopo di determinare l'influenza che la posizione ed il numero dei sostituenti esercitano sulla natura dei prodotti che si formano.

Ma anche qui le ricerche rimasero incomplete perchè non avevamo a nostra disposizione (e ci mancò anche il tempo per preparare) i derivati monometilati; dovemmo perciò limitarci allo studio dei due dimetilpirroli, lo asimmetrico e quello simmetrico, che ottenemmo dall'etere acetacetico secondo le prescrizioni date dallo Knorr.

Grammi 5 di *2-4-dimetilpirrolo*, diluiti con 50 c.c. di acido acetico glaciale, vennero trattati nel solito modo con gr. 12.5 di peridrol, raffreddando con ghiaccio; il colore del liquido passò presto al giallo aranciato, e dopo un paio d'ore, era rosso-bruno intenso. Il mattino seguente non aveva sensibilmente mutato, non precipitava

per aggiunta di acqua e nemmeno con solfato sodico. Trascorso qualche giorno, si aggiunse un'altra piccola quantità di peridrol e si evaporò in capsula a b. m. Il colore passò al giallognolo, e la sostanza non tardò a rapprendersi, per raffreddamento, in una massa cristallina che venne raccolta su filtro e lavata con qualche goccia d'acqua. Ricristallizzata un paio di volte con acqua bollente e finalmente una volta al benzolo, si presenta sotto forma di cristalli incolori che, asciugati in stufa a 90°, fondono a 138° con sviluppo gassoso, che verso 160° diventa tumultuoso. All'analisi diede i seguenti numeri:

Gr. 0,1764 di sostanza diedero c.c. 15.4 di azoto a 9°,7 e 749 mm.

In 100 parti:

Calcolato per $C_6H_{13}NO_2$: N 10,68

Trovato: N 10,39.

La soluzione alcalina del composto, trattata con poco solfato di rame, si colora intensamente in azzurro. Evidentemente si tratta dell'amminoacido, ancora sconosciuto.

$$CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH(CH_3).COOH.$$

formatosi in seguito ad apertura dell'anello pirrolico. Lo sviluppo gassoso, che si osserva quando si fonde, è dovuto senza dubbio a perdita di acqua, con formazione della corrispondente anidride.

Il *2-5-dimetilpirrolo* venne sottoposto allo stesso trattamento e nelle medesime condizioni; per 5 gr. di pirrolo si adoperarono gr. 10 di peridrol. Il mattino seguente il liquido ha assunto un colore bruno-rossastro, e dopo due giorni venne diluito con acqua, ma non si separò nessuna sostanza. Aggiungendo solfato sodico, si ebbe invece una resina rosso-bruna, che non venne studiata.

Ne segue che nessuno dei due dimetilpirroli esaminati fornisce composti che presentino analogia col nero di pirrolo.

Per trattamento dell'*α-metilindolo* con peridrol in soluzione acetica si ebbe un prodotto che, purificato dall'alcool, si presenta in cristalli gialli che fondono verso 208°. E' identico al composto preparato dal Plancher per ossidazione dell'α-metilindolo con soluzione eterea di acqua ossigenata [1].

Gr. 0.1803 di sostanza diedero cc. 15.8 di azoto a 14° e 746 mm.

[1] Rend. Lincei, vol, XX (1911). 1° sem. pag. 453.

In 100 parti:

Calcolato per $(C_9H_8N)_2O$: N 10,14

Trovato: N 10,23.

Anche l'*indolo*, a parità di condizioni, dà un composto che rassomiglia al precedente e che non esaminammo ulteriormente, essendosi il prof. Plancher riservato lo studio di tali sostanze. Anche in questo caso a noi bastava di aver stabilito che questi due indoli forniscono prodotti che, almeno nell'aspetto, non hanno analogia col nero di pirrolo.

---

## Sopra la configurazione di alcune gliossime.
## Nota di A. ANGELI.

(Giunta il 28 settembre 1916).

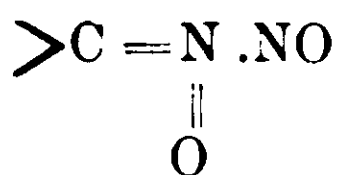
Le ricerche che si riferiscono alla presente comunicazione furono eseguite allo scopo di approfondire lo studio di alcune sostanze, sulla costituzione delle quali regnano ancora delle incertezze, e che nella loro molecola contengono un aggruppamento

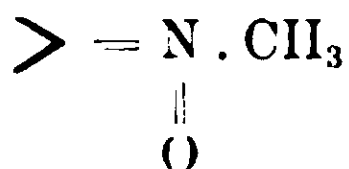
$$> N_2O_2$$

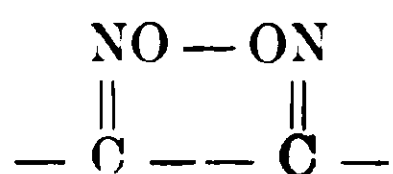
unito ad uno, ovvero più atomi di carbonio; intendo di parlare di quella classe di composti che io ho scoperta circa 20 anni or sono e che ho chiamato pernitrosoderivati

$$> C = N_2O_2$$

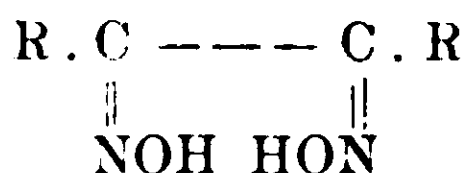
e di quell'altra serie, del pari numerosa, costituita dai perossidi delle diossime. Intorno alle esperienze sui pernitrosoderivati riferirò in una prossima comunicazione: per oggi mi limiterò ad accennare che anche le nuove ricerche conducono ad ammettere che in queste sostanze sia contenuto un aggruppamento della forma

$$\begin{array}{l} >C = N . NO \\ \quad\quad\;\, \| \\ \quad\quad\;\, O \end{array}$$

vale a dire che si devono considerare come eteri N-nitrosi di ossime, perfettamente analoghi agli eteri N-alchilici che le stesse ossime possono fornire:

$$\begin{array}{l} > = N . CH_3 \\ \quad\;\;\, \| \\ \quad\;\;\, O \end{array}$$

Per quauto riguarda i perossidi delle gliossime, il Koreff, che li ha scoperti [1], ha ad essi attribuito la struttura

$$\begin{array}{ccc} NO & - & ON \\ \| & & \| \\ -C & - & C- \end{array}$$

che in seguito è stata accettata da tutti gli autori che si sono occupati di queste sostanze come Victor Meyer, Werner, Beckmann ecc. Sólamente alcuni anni più tardi sono sorti dei dubbi sulla costituzione ad essi assegnata.

Come è noto, questi perossidi si formano con grande facilità per ossidazione delle diossime degli α-dichetoni; ed in ogni caso si arriva ad un identico perossido, qualunque sia la configurazione deil'ossima da cui si parte. Molti anni or sono. io ho trovato [2] che, riducendo questi perossidi con la quantità calcolata di idrogeno, è possibile realizzare anche la trasformazione inversa, vale a dire il passaggio del perossido alla diossima, che possiede una configurazione bene determinata e precisamente quella che è capace di fornire gli interessanti sali complessi scoperti da Tschugaeff. Si tratta di quelle diossime, cui, per la grande tendenza a dare anidridi, Hantzsch e Werner assegnarono la cofigurazione

$$\begin{array}{ccc} R.C & - & C.R \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{array}$$

Questa formola, che è in accordo con molti altri fatti, è stata in seguito messa in dubbio dalle ricerche di Beckmann [3], il quale ha applicato anche alla determinazione della struttura delle diossime la trasposizione che porta il suo nome e che, come è noto, consiste nel trasformare gli isonitrosocomposti nelle anilidi isomere, ovvero in derivati di queste ultime, dalla costituzione delle quali si deduce la configurazione dei primi [4]. Il Beckmann ha trovato che sottoponendo al suo trat-

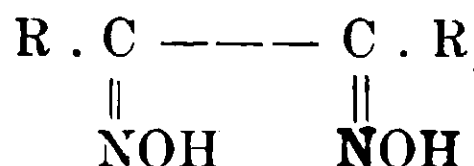
(1) Berliner Berichte, *19*, 181; vedi anche Ilinski, ibid., *19*, 349.

(2) Gazzetta Chimica, *22*, II, 430; Berliner Berichte, *25*, 1960.

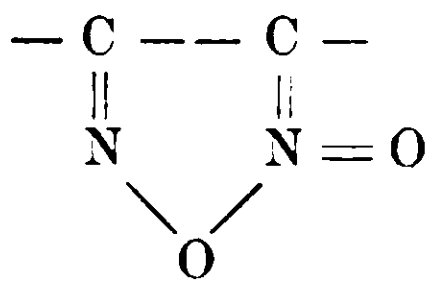
(3) Liebig's Annalen, *274*, 15; Angeli e Malagnini, Gazzetta Chimica, *24* (1894), II, pag. 131.

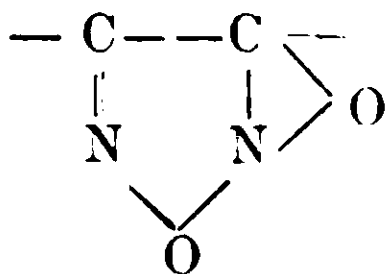
(4) Si è cercato in diversi modi di spiegare la trasposizione di Beckmann; anni or sono (Rend. R. Acc. Lincei, XVII) 1° sem., pag. 311) io ne ho rilevato la somiglianza con le trasposizioni pinacoliniche e forse non

tamento, con pentacloruro di fosforo in soluzione eterea la diossima in parola, ed operando sempre a bassa temperatura, si arriva a prodotti che conducono alla stessa formola; se invece la reazione procede a temperatura di alcuni gradi più bassa, allora ne seguirebbe l'altra configurazione

```
R . C ———— C . R
    ||       ||
   NOH      NOH
```

che è quella che egli preferisce, sebbene essa sia in contraddizione con tutte le altre reazioni che le stesse diossime presentano.

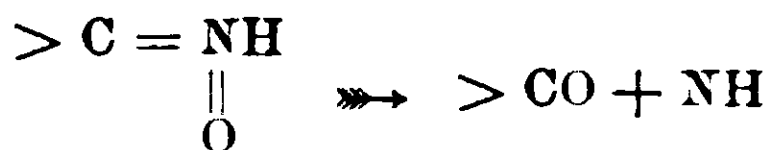
Per conciliare le vedute di Beckmann col fatto che tale forma di diossime è precisamente quella che proviene anche dalla riduzione dei perossidi, non sono mancati i tentativi diretti a modificare anche la struttura che veniva generalmente attribuita a questi ultimi; così Werner [1], in via ipotetica, ha ad essi assegnata la formola

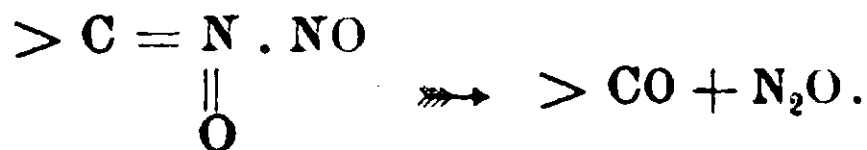
```
— C ——— C —
  ||    ||
  N     N = O
   \   /
     O
```

che meglio sarebbe in armonia con quanto Beckmann ha trovato. Qualche anno più tardi [2], ha subito una lieve modificazione da parte di Wieland,

```
— C ——— C —
  |     | \
  |     |  > O
  N     N /
   \   /
     O
```

il quale in questa occasione ha proposto per questi perossidi il nome di furossani (ossifurazani). Come si vede subito, la formola di Wie-

---

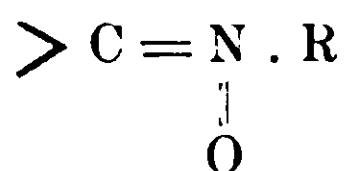
è estranea alla decomposizione da me osservata per la prima volta (Rend. R. Acc. Lincei, XXI, 1° sem., pag. 83):

$$\begin{array}{l} > C = NH \\ \quad\ \ \| \\ \quad\ \ O \end{array} \quad \rightarrow \quad > CO + NH$$

che è perfettamente analoga all'altra da me notata per il primo:

$$\begin{array}{l} > C = N \,.\, NO \\ \quad\ \ \| \\ \quad\ \ O \end{array} \quad \rightarrow \quad > CO + N_2O.$$

(1) Lehrbuch der Stereochemie, Jena, 1904. pag. 260.

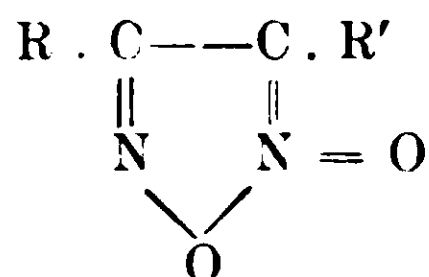
(2) Liebig's Annalen, *358*, 66.

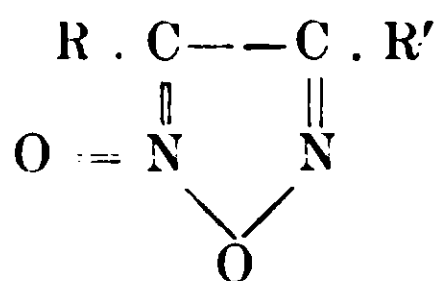
land conterrebbe uno di quegli anelli formati da tre atomi (carbonio azoto ed ossigeno), anelli che si ammettevano esistere anche negli eteri N-alchilici delle ossime. Ora io ho dimostrato [1] che queste ultime sostanze sono invece da considerarsi come ossidi,

$$
>C = \underset{\overset{\downarrow}{O}}{N} . R
$$

che nella struttura e nel comportamento molto si accostano agli azossicomposti i quali pure, come le mie ricerche hanno stabilito [2], sono da considerarsi come ossidi e non come contenenti un anello costituito da due atomi di azoto ed uno di ossigeno a seconda della costituzione che ad essi aveva attribuita il Kekulé.

Ma anche contro la nuova struttura dei perossidi, sia essa da esprimersi secondo l'una o secondo l'altra formola, dedotte dal comportamento della diossima rispetto alla trasposizione di Beckmann, stanno molti altri fatti che la rendono inaccettabile.

Intanto si comprende subito che se lo schema corrispondesse alla realtà,

```
R . C———C . R'
    ||     ||
    N      N = O
     \    /
       O
```

il composto quando R è differente da R', dovrebbe poter presentarsi anche nell'altra forma

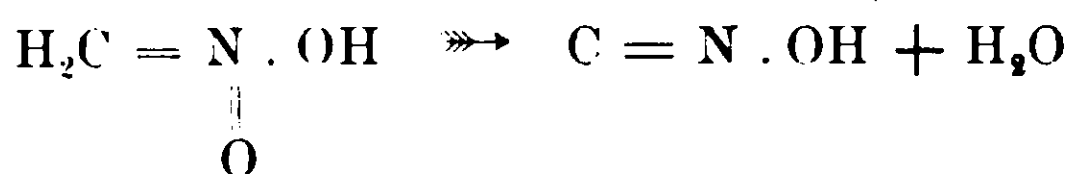
```
     R . C———C . R'
         ||     ||
   O  =  N      N
          \    /
            O
```

in modo simile a quanto io ho dimostrato per il caso degli azossicomposti che ho potuto ottenere nelle due forme

```
R  . N = O          R  . N
     ||                  ||
R' . N              R' . N = O
```

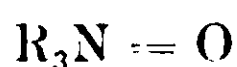
([1]) Angeli, Alessandri e Mancini, Rend. R. Acc. Lincei, XX (1911), 1° sem., pag. 546.

([2]) Rend. R. Acc. Lincei, XXII (1913), 1° sem., pag. 282.

Ora, per quanto si mutino le reazioni con cui si preparano tali sostanze, nel caso di prodotti a radicali diversi, si perviene sempre ad una ûnica sostanza: infatti lo stesso perossido si può avere ossidando le diossime, sia facendo reagire l'anidride nitrosa sopra i composti olefinici, ovvero anche eliminando una molecola di acqua dalle nitrossime. Quest'ultimo modo di formazione come io ho ammesso molti anni or sono e come più tardi ha supposto anche Wieland, si può paragonare alla produzione dei furazani per anidrificazione delle gliossime; ma subito si comprende che si può intendere anche in altra maniera, sebbene la reazione si riduca, in ultima analisi, sempre ad un processo di anidrificazione. È infatti noto che gli acidi nitronici possono anche reagire da ossidanti e che in alcuni casi possono anche ossidare sè stessi, come avviene p. es. nel caso del nitrometano che si trasforma in acido fulminico:

$$\begin{array}{l} H_2C = \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N} . OH \rightarrow C = N . OH + H_2O \end{array}$$

Perciò è probabile che anche nella formazione dei perossidi dalle nitrossime, invece di una semplice eliminazione di acqua fra due ossidrili, si tratti dell'eliminazione di due atomi d'idrogeno determinata dall'atomo di ossigeno del residuo nitronico.

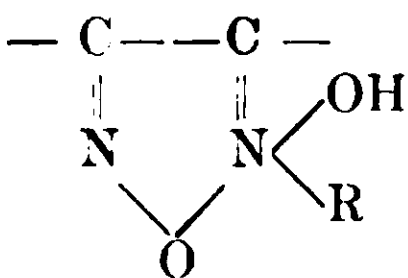
I fatti esposti rendono dunque assai poco probabile che l'anello contenuto nei così detti perossidi delle diossime abbia una struttura non simmetrica. Ma poi vi ha un'altra considerazione che parla contro l'ipotesi che in queste sostanze sia contenuto un atomo di ossigeno unito ad un azoto pentavalente. In questo caso infatti, come ho già prima accennato, si tratterebbe di un ossido, per quanto l'atomo di azoto concorra alla formazione di un anello. Ora è noto che tutti gli ossidi, che si possono ottenere per ossidazione dei composti contenenti l'azoto trivalente, hanno altresì la tendenza a perdere il loro atomo di ossigeno; così le ammine terziarie, per azione dell'acqua ossigenata, dànno i prodotti

$$R_3N = O$$

gli azoderivati forniscono gli azossicomposti, le ossime i nitroderivati, ecc.

Reciprocamente gli ossidi delle ammine gli azossicomposti ed i nitroderivati, perdono con grande facilità un atomo di ossigeno per

dare ammine terziarie, azoderivati, ovvero le ossime. Ora io ho trovato che i furazani non sono in grado di assumere un atomo di ossigeno per dare i perossidi, per quanto abbia mutato le condizioni dell'esperienza e sia anche ricorso all'impiego degli ossidanti più energici. La reazione inversa si può sempre effettuare; ma come primo prodotto di riduzione comparisce sempre la diossima che in una fase successiva perde acqua per dare il furazano. La trasformazione studiata da Wieland non procede netta; e poi richiede un riscaldamento con pentacloruro di fosforo a 100°, prolungato per alcune ore. Ora io sono ricorso anche all'impiego di un altro mezzo molto blando e caratteristico, col quale si può eliminare con facilità in molti casi l'atomo di ossigeno legato ad un azoto pentavalente. Io ho infatti trovato che il reattivo di Grignard reagisce facilmente sopra gli azossicomposti trasformandoli in azoderivati; anche in questo caso si forma dapprima, con tutta probabilità, un prodotto di addizione che successivamente elimina l'ossigeno sotto forma di alcool. Invece io stesso reattivo lascia inalterati i furazani per quanto si operi a temperatura elevata e si prolunghi la durata della reazione.

Lo studio dell'azione dei composti alchilalogenomagnesiaci sopra i perossidi venne già eseguito da Wieland e Semper [1]; ma gli autori sono arrivati ad un risultato perfettamente negativo, *avendo essi trovato che i perossidi delle diossime non reagiscono con il reattivo di Grignard*. Anzi aggiungono che se il prodotto contenesse un doppio legame fra azoto ed ossigeno, sarebbe da attendersi la formazione di composti ossidrilici di addizione

```
— C——C —
  ‖    ‖  ╱OH
  N    N╲
   ╲  ╱   ╲R
    O
```

ovvero di loro derivati di decomposizione.

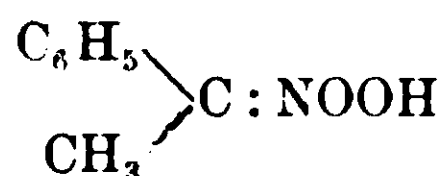
Per quanto si tratti di un chimico dotato di grande abilità sperimentale come H. Wieland, io non sono rimasto convinto di questa sua asserzione rispetto alla inattività dei perossidi delle gliossime di fronte al reattivo di Grignard, sebbene egli ripeta di

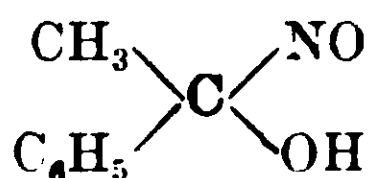
[1] Loc. cit.; vedi anche L. Semper, « Zur Kenntnis der Glyoximperoxyde. Inaugurai Dissertation, München, 1907.

aver bollito la soluzione eterea di ioduro di etilmagnesio con il perossido della difenilgliossima e dell'anisilmetilgliossima e di avere riottenuto i prodotti perfettamente inalterati. Perciò non è stata piccola la mia sorpresa quando, ripetendo le sue esperienze, ho potuto constatare che le sue asserzioni non sono vere, avendo io trovato che *i perossidi delle gliossime reagiscono facilmente con il reattivo di Grignard.* Io non son so a quale fatto sia da attribuirsi l'errore in cui è caduto Wieland; se si trattasse di un unico prodotto, si potrebbe supporre che egli abbia preso una sostanza per l'altra: ma siccome egli ha esaminato più di un perossido non si può ammettere che l'errore si sia ripetuto. Eppure la reazione è vivace, ed egli ha adoperato la soluzione eterea dei perossidi; e più rapida ancora si compie quando si usi della soluzione benzolica dei perossidi, giacchè questi in benzolo sono molto più solubili che in etere. Io ho sempre adoperato reattivo in eccesso (una soluzione eterea di bromuro di fenilmagnesio); e sebbene le mie ricerche sieno tutt'altro che complete, operando sopra il perossido della piperilmetilgliossima nel solito modo, ho trovato che i prodotti della reazione sono costituiti principalmente da nitrile piperonilico, acetofenone ed un chetone ancora sconosciuto, che molto rassomiglia al benzofenone, senza dubbio della forma

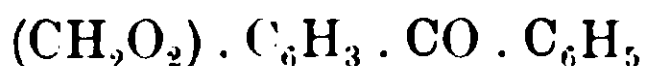
$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CO . C_6H_5 .$$

L'acqua, proveniente dal trattamento con ghiaccio del prodotto, presenta la reazione dei nitroderivati di Konowalow; acidificata con acido solforico diluito, intorbida e si separa un olio colorato in verde; dopo poco tempo, il verde scomparisce e l'etere estrae un liquido denso che ha forte odore di acetofenone e che lentamente si decompone sviluppando prodotti nitrosi. Ciò rende molto probabile che nell'acqua sia contenuto il sale di un acido nitronico

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ \phantom{X} \rangle C : NOOH \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$$

ed è noto che questi sali facilmente si decompongono per trattamento con acidi: in parte danno il nitroderivato isomero, ed in parte si trasformano nel nitroalcool, pure isomero e colorato in verde,

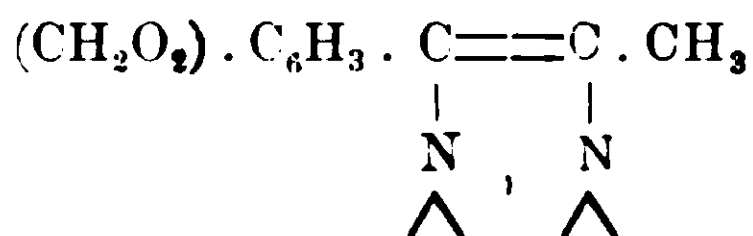
$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup NO \\ & C & \\ C_6H_5 \diagup & & \diagdown OH \end{matrix}$$

che a sua volta fornisce acetofenone.

Il chetone

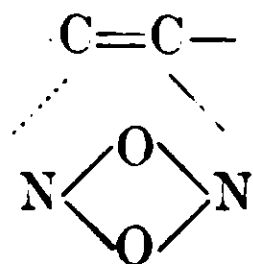
$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CO . C_6H_5$$

con tutta probabilità, prende origine dal nitrile piperonilico, in seguito ad azione ulteriore del bromuro di fenilmagnesio; infatti Blaise ha dimostrato che per tale trattamento i nitrili forniscono facilmente composti chetonici.

Come si vede, questi risultati sono in contraddizione non solo con le esperienze ma anche con le considerazioni di Wieland; infatti i perossidi reagiscono con il reattivo di Grignard, ed i prodotti che si ottengono non sono quelli che sarebbero da aspettarsi se fosse vera la struttura che egli ha ad essi assegnata.

E' noto che il reattivo di Grignard agisce di preferenza sui legami multipli, doppi o tripli; ora, la formazione di nitrile piperonilico e di acetofenone (che probabilmente proviene esso pure da acetonitrile) conduce ad ammettere che nel perossido in parola sia contenuto l'aggruppamento

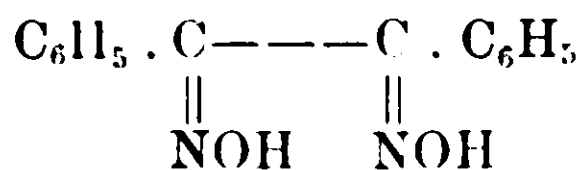
$$\begin{array}{c} (CH_2O_2) . C_6H_3 . \underset{\underset{\wedge}{N}}{\overset{}{C}} = \underset{\underset{\wedge}{N}}{C} . CH_3 \end{array}$$

nel quale figura il doppio legame nel punto dove la catena viene spezzata dal reattivo di Grignard.

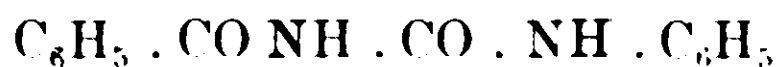
Questo fatto porta una conferma all'altra formola che recentemente gli inglesi A. G. Green e F. M. Rowe [1] hanno attribuito ai perossidi:

$$\begin{array}{c} \cdot C{=}C{-} \\ \cdots \quad \diagdown \\ N \langle {}^{O}_{O} \rangle N \end{array}$$

Una volta dimostrato che la struttura attribuita da Wieland ai perossidi più non regge alla stregua dei fatti sperimentali, perdono altresì ogni valore anche le considerazioni che egli aveva fatte per metterla in accordo con i risultati forniti dalla trasposizione di Beckmann, per quanto riguarda la configurazione delle gliossime che dai perossidi si possono ottenere. Come venne già detto prima, alla

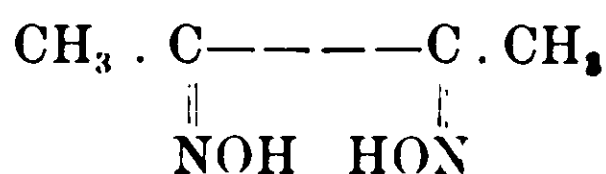
[1] Chem. Zentralblatt (1914); I, 392; ibid., II, 878.

benzildiossima, che, secondo il mio metodo, si forma per riduzione del perossido, Beckmann aveva assegnato la configurazione

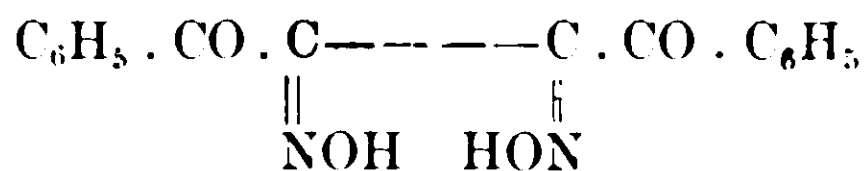
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C & --- & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{array}$$

per il fatto che, trattata con pentacloruro di fosforo, fornisce benzoilfenilurea

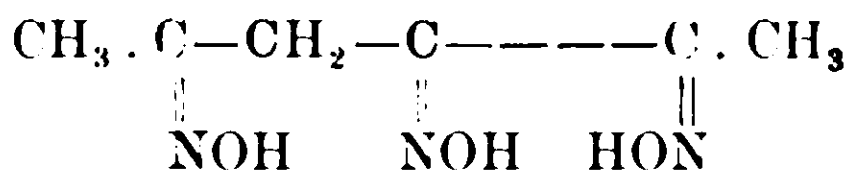
$$C_6H_5 . CO\,NH . CO . NH . C_6H_5$$

Ora, per quanto si operi a bassa temperatura, Beckmann adopera un reattivo molto energico quale il pentacloruro; non solo, ma come termini intermedi si formano, con ogni probabilità, dei prodotti clorurati, i quali potrebbero anche avere una configurazione diversa da quella del prodotto di partenza. Se questa trasposizione ha prestato buoni servigi quando si è trattato di stabilire la configurazione delle monossime, nel caso delle diossime può condurre a risultati incerti ovvero che sono in contraddizione con tutto il loro comportamento chimico. Anche il Werner [1], che pure ha cercato di conciliare questi risultati contradittori, dice che, per aver dati sicuri per determinare la configurazione delle gliossime, sarebbe necessario stabilire in modo inconfutabile il modo con cui procede la trasposizione di Beckmann, giacchè da quanto risulta dallo studio dei composti etilenici, le reazioni intramolecolari nella posizione *cis* non sono sempre le preferite; e siccome lo studio delle ossime del benzile ha condotto a tante contraddizioni tra le formole di configurazione ricavate con metodi diversi, non è da escludersi che la trasposizione di Beckmann possa compiersi anche fra gruppi situati nella posizione *anti*.

D'altra parte nessuno può dubitare che alla diacetildiossima, l'unica conosciuta e l'unica che si ottenga per riduzione del perossido non spetti la configurazione

$$\begin{array}{ccc} CH_3 . C & ---- & C . CH_3 \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{array}$$

(1) loco. cit, pag. 277.

Inoltre la dibenzoilgliossima

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, CO \,.\, C\text{------}C \,.\, CO \,.\, C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ \quad\;\; NOH \quad HON \end{array}$$

che io ho ottenuta per riduzione del perossido di Holleman (¹), e l'altra, pure da me preparata,

$$\begin{array}{c} CH_3 \,.\, C{-}CH_2{-}C\text{------}C \,.\, CH_3 \\ \| \qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ NOH \quad NOH \quad HON \end{array}$$

hanno tale tendenza a perdere una molecola di acqua, che basta distillare le loro soluzioni perchè vengano trasformate nelle corrispondenti anidridi; ed anche per questo fatto sarebbe assurdo attribuire ed esse una configurazione diversa da quella da me assegnata. Ora io ho trovato che anche queste ossime possono fornire sali complessi analoghi a quelli di Tschugaeff.

In qualunque modo si vogliano rappresentare questi sali, si comprende che per la loro formazione le diossime devono esser quelle che contengono gli ossidrili vicini, come nella diacetildiossima, Nelle diossime di altra configurazione gli ossidrili occupano un'altra posizione nello spazio, sono più lontani l'uno dall'altro: perciò non sono in grado di formare sali complessi, nello stesso modo che l'acido salicilico può dare sali complessi che invece non si possono ottenere dagli isomeri, l'acido meta e l'acido paraossibenzoico (²).

(¹) Gazzetta Chimica. 23.1, 419; Berliner Berichte, 26, 528.
(²) G. A. Barbieri, Rend. Lincei, XXIII (1913), 2 sem., pag. 409.

# Sulle relazioni esistenti fra alcune proprietà termiche Il coefficiente molecolare e la costituzione dei composti organici.

Nota del Prof. STEFANO PAGLIANI.

In precedenti studi sull'entropia dei corpi semplici e dei composti inorganici e sulle variazioni nei cambiamenti di stato di aggregazione, sono giunto ad alcuni risultati generali, dei quali riassumerò qualcuno qni brevemente.

Tanto i valori dell'entropia dei corpi semplici nei tre stati di aggregazione, quanto quelli delle sue variazioni nei cambiamenti di stato, tendono a diminuire col crescere dei coefficienti atomici, e ciò tanto nella serie dei metalli che in quella dei metalloidi, prese separatamente. (1) Questa relazione si verifica rigorosamente solo per corpi costituenti ciascun gruppo, per limite di combinazione, del sistema periodico. Metalli appartenenti anche a gruppi diversi, ma aventi coefficienti atomici prossimi, presentano pressochè lo stesso valore della variazione di entropia nella fusione. Questo risultato permette di calcolare con buona approssimazione calori di fusione non conosciuti, come quelli dei metalli Ta, Os, W, Ir, Rh, Cr, Fe, Ni, Co, Mn.

Analoga relazione si verifica per i composti inorganici (2) e cioè che i valori dell'entropia e delle sue variazioni tendono a diminuire col crescere dei coefficienti molecolari. Anche qui essa si verifica rigorosamente nei termini di una serie omologa, costituita da composti, in cui rimane costante il jone metallico e varia il jone metalloide o reciprocamente.

I valori ottenuti per l'entropia al punto di fusione e la sua variazione in questo processo permettono fra l'altro di confermare le conclusioni di J. Walker (3) e di Nernst, secondo le quali all'acqua solida spetta la formola $H_4O_2$, come pure di fare delle induzioni sopra probabili dissociazioni, che avvengono nel processo del cambiamento di stato di alcuni corpi, come si vedrà anche in seguito.

Ho compiuto un analogo studio anche sui composti organici, dei quali si hanno i dati sperimentali occorrenti. Trovandosi nella letteratura soltanto per due o tre di tali composti i valori occorrenti

dei calori specifici, specialmente a basse temperature, ho dovuto rinunciare a calcolare i valori dell'entropia, e quindi dovetti occuparmi solo delle variazioni di questa nei due cambiamenti di stato, che sono date dal quoziente dei calori di fusione o di vaporizzazione per le rispettive temperature assolute. Però per molti composti del carbonio non abbiamo determinazioni dirette calorimetriche dei detti calori, per cui ho adottato i valori ottenuti dalle misure crioscopiche ed ebullioscopiche.

Lo studio suddetto si presentò più fecondo ancora di risultati generali, interessanti specialmente il chimico, poichè i composti organici offrono sugli inorganici il vantaggio che, disponendosi di parecchie serie di numerosi termini, costituiti dagli stessi elementi, combinati in proporzioni crescenti secondo una progressione aritmetrica, più frequenti si presentano i casi di regole generali, le quali non solo possono servire a dedurre i valori della variazione di entropia e quindi del calore di cambiamento di stato per diversi composti, ma anche a trarne da detti valori delle induzioni sulla costituzione della molecola e per la classificazione dei composti.

### Processo di fusione.

Sono note le difficoltà che sperimentalmente si incontrano nella determinazione tanto della temperatura che del calore di fusione anche dei composti organici. E quindi non fa meraviglia che si trovino delle eccezioni alla relazione, che pure risulta generale dai valori della variazione di entropia nella fusione per 145 composti, secondo la quale anche questi valori per i termini di una serie omologa vanno diminuendo col crescere dei coefficienti molecolari, ed in generale a coefficienti più elevati corrispondono valori più bassi di quella variazione.

Ad un'altra relazione generale si arriva ancora per i composti organici ed è che per tutti gli isomeri di un composto si trova lo stesso valore della variazione dell'entropia nella fusione.

Nelle tabelle seguenti sono riportati accanto ai nomi dei composti il coefficiente molecolare M, la temperatura assoluta di fusione T, il calore di fusione r, e la variazione di entropia

$$\Delta S = \frac{r}{T},$$

I valori dei calori di fusione, chiusi fra parentesi, sono quelli non ottenuti con misure dirette calorimetriche (*a*).

| Alcooli | M | T | r | ΔS |
|---|---|---|---|---|
| Trimetil-carbinolo (4) | 74 | 298.5 | 20.98 | 0.070 |
| Dimetiletil carbinolo | 88 | 263 | 12.6 | 48 |
| A. cetilico (5) | 242 | 320 | 33.85* | 106 |
| Glicol (4) | 62 | 261.5 | 39.1 | 149 |
| Glicerina (6) | 92 | 286 | 42.5 | 149 |

Il valore dell'alcool cetilico si allontana notevolmente dalla regola generale. Sorge però il dubbio se questo valore troppo alto non provenga dal troppo alto valore del calore di fusione, determinato col metodo crioscopico. poichè, come vedremo, il valore di ΔS per la vaporizzazione, secondo le determinazioni calorimetriche di Favre e Silbermann, risulta 0,094, ed è regola, che non soffre eccezione in nessun altro corpo, che la variazione di entropia nella vaporizzazione è sempre maggiore di quello nella fusione, ed il rapporto fra i due valori non è mai inferiore a 1,50.

| Acidi $C_nH_{n2}O_2$ | M | T | r | ΔS |
|---|---|---|---|---|
| Formico (6) | 46 | 264,4 | 52,6 | 0,199 |
| Acetico (7) | 60 | 283,8 | 43,4 | 150 |
| Propionico n. (8) | 74 | 253,2 | 26,7* | 105 |
| Butirrico (9) | 88 | 273 | 28,4 | 104 |
| Capronico | 116 | 267,8 | 22,2 | 83 |
| Eptilico | 130 | 264 | 19,5 | 74 |
| Caprilico | 144 | 289 | 22,9 | 76 |
| Perargonico | 158 | 285 | 19,0 | 67 |
| Caprinico | 172 | 304,3 | 22,7 | 74 |
| Laurinico (10) | 200 | 317 | 43,7 | 138 |
| Miristico | 228 | 326,8 | 47,5 | 145 |
| Palmitico (11) | 256 | 328 | 39,2 | 119 |
| Elaidinico (12) | 270 | 320 | 52,1* | 163 |
| Stearico (13) | 284 | 337 | 47,6 | 141 |

(*a*) L'indice numerico, affisso al nome del composto si riferisce ad un elenco bibliografico, in cui è indicato il nome dello Sperimentatore, che ha determinato il calore di fusione o di vaporizzazione, per mezzo del quale si è calcolato il valore di ΔS corrispondente. Quando il nome di un composto non porta indice, gli si deve intendere applicato quello del precedente.

I valori segnati con asterisco sono quelli ottenuti con misure crioscopiche od ebullioscopiche.

Il valore per l'acido formico va d'accordo per ordine di grandezza con quello 0,202, trovato per $CO_2$ (I).

Faccio subito notare che per la stearina (M = 890), si trova un valore poco differente da quello dell'acido stearico e cioè 0,139, dalle misure crioscopiche di Eykmann del calore di fusione r = 45,6 a T = 328,6.

Come si vede la serie degli acidi grassi presenta un andamento molto irregolare rispetto alla prima relazione generale, del che si possono dare più spiegazioni. Anzitutto Person, Berthelot e De Forcrand attribuiscono certi valori bassi, che si ottennero coi metodi calorimetrici a ciò, che i corpi, appena solidificati, non hanno ancora raggiunto il loro stato definitivo di equilibrio, e che il calore di fusione non si dissipa che progressivamente, talora durante un tempo molto lungo, che può arrivare a parecchi mesi. Massol e Faucon [8] spiegano questi fatti con ciò che tutti gli acidi grassi presentano i caratteri dei corpi solidi, studiati da Tamman e dai suoi allievi. I corpi allo stato solido sembrano costituiti in proporzioni variabili dal solido, nettamente cristallizzato, le cui proprietà fisiche variano bruscamente al punto di fusione, e dal solido amorfo, le cui proprietà fisiche variano in modo continuo dallo stato liquido allo stato perfettamente solido. Secondo Tammann [14], tanto nella stearina, che negli acidi elaidinico, stearico, palmitico, miristico e laurinico si deve ammettere un aumento molto notevole col tempo del numero dei centri di cristallizzazione, donde una reazione nella fusione, ed il consumo di calore in questa reazione aumenterebbe il calore di fusione. Quindi si spiegherebbero anche i valori più alti della variazione di entropia, trovati per i termini superiori della serie degli acidi grassi. Il grande valore trovato per la stearina, rispetto al suo grande coefficiente molecolare, confermerebbe la suddetta ipotesi del Tammann.

| Eteri composti | M | T | r | ΔS |
|---|---|---|---|---|
| Ossalato di metile [13] | 118 | 322,5 | 42,6 | 0,132 |
| Succinato di metile [15] | 146 | 293 | 30,6 | 104 |
| Diacetiltartrato di etile [16] | 259 | 340,3 | 17,2* | 50 |
| Aldeide e derivati | | | | |
| Paraldeide [17] | 132 | 285,6 | 25,02 | 0,088 |
| Idrato di cloralio [6] | 165,4 | 330 | 33,23 | 100 |
| Alcoolato di cloralio [15] | 193,5 | 319 | 26,3* | 82 |
| Idrato di bromalio [13] | 298,8 | 319 | 16,9 | 53 |

| Acidi non saturi | M | T | r | ΔS |
|---|---|---|---|---|
| Acrilico [18] | 72 | 286 | 37,0 | 0,129 |
| αCrotonico [19] | 86 | 344 | 34,9 | 101 |
| Levulinico [6] | 116 | 306 | 19,0 | 62 |

Faccio notare che all'acido non saturo della serie oleica, αcrotonico, corrisponde un valore di S, poco differente da quello dell'acido saturo, butirrico, la cui formola differisce solo di due atomi di idrogeno; invece quello dell'acido levulinico, della serie chetonica, è molto inferiore a quello dell'acido capronico, di ugual coefficiente molecolare.

| Aloderivati degli idrocarburi | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cloroformio [20] | 119,4 | 212 | 19,2* | 0.090 |
| Tetracloruro di carbonio | 153,8 | 148,3 | 4,2* | 28 |
| Bromuro di etilene [7] | 188 | 282,2 | 13,4 | 47 |
| Bromoformio [15] | 253 | 281 | 10,9* | 39 |
| α Ioduro di metilene [21] | 268 | 278,7 | 10,7* | 38 |
| β » » » | » | 278,2 | 11,2* | 40 |

| Idrocarburi aromatici | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Benzene [22] | 78 | 278.3 | 30,03 | 0,108 |
| p. Xilene [23] | 106 | 289 | 39,3 | 136 |
| Difenile [5] | 154 | 343,2 | 28,5 | 83 |
| Difenilmetano | 168 | 299,3 | 25,2 | 84 |
| Fenantrene [24] | 178 | 373 | 25,0 | 67 |
| Stilbene [25] | 180 | 391 | 36,2* | 92 |
| Dibenzile [7] | 182 | 325 | 29,1* | 90 |
| Trifenilmetano [12] | 244 | 366 | 21.4* | 58 |
| Naftalina [26] | 128 | 353 | 35,4 | 100 |
| Antracene [15] | 178 | 486 | 40,5 | 83 |

Vediamo subito una notevole deviazione dalla regola generale nel passaggio dal Benzene allo Xilene. Essa si osserva sempre, come vedremo, nel passaggio dal benzene e suoi derivati al toluene, allo xilene ed ai loro derivati.

Si potrebbe eliminare questa deviazione se invece di considerare gli omologhi superiori del benzene come prodotti di sostituzione di radicali alcoolici in questo, si considerassero come prodotti di sostituzione del fenile negli idrocarburi saturi. Quindi il toluene come un fenilmetano, lo xilene come un feniletano, poichè allora si trova

che il valore di ΔS va diminuendo dal fenil-etano al difenil- e trifenil-metano.

Stando alla regola generale sopra enunciata per gli isomeri sembra che il fenantrene non debba considerarsi, come da alcuni, quale un isomero della famiglia dell'antracene, perchè i valori di ΔS differiscono troppo fra di loro, ma piuttosto debba comprendersi negli idrocarburi a nuclei benzenici, collegati fra loro mediante il carbonio, come un derivato del difenile; difatti lo si prepara per disidrogenazione dello stilbene.

Fenoli e derivati

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fenolo ([5]) | 94 | 312 | 26,6* | 0,085 |
| o.Cresolo | 108 | 303,5 | 82,5* | 107 |
| p. » | » | 307 | 24,8* | 80 |
| β Naftolo ([27]) | 144 | 394 | 27,4* | 70 |
| Anetolo ([17]) | 148 | 294,5 | 25,8 | 88 |
| Timolo ([5]) | 150 | 321,8 | 25,8* | 80 |
| Pirocatechina ([28]) | 110 | 377 | 39,6* | 106 |
| Resorcina ([30]) | » | 383 | 44,8* | 118 |
| Veratrolo ([25]) | 138 | 295,7 | 27,75 | 94 |

Anche qui osserviamo la già accennata divergenza dalla prima regola generale, passando dal fenolo all'o.cresolo, non invece dal cresolo al timolo.

| Alcooli | M | T | r | ΔS |
|---|---|---|---|---|
| Cicloessanolo ([29]) | 100 | 293 | 35.2* | 0,120 |
| Mentolo ([13]) | 156 | 315 | 18,9 | 60 |
| Apiolo ([15]) | 222 | 303 | 25,8 | 85 |
| Isoapiolo ([30]) | » | 328 | 26,7* | 82 |

Acidi

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Benzoico ([30]) | 122 | 395,5 | 39,65* | 0,101 |
| Fenilacetico ([7]) | 136 | 349,8 | 31,0 | 89 |
| Cinnamico (allo) ([31]) | 148 | 315 | 26,7 | 85 |
| » | » | 331 | 27,4 | 83 |
| Fenilpropionico ([7]) | 150 | 321,5 | 23,3 | 72 |

Vediamo che non si osserva eccezione alla regola generale passando dall'acido benzoico (considerato come fenil formico) al fenilacetico.

| Eteri composti | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cinnamato di metile [32] | 162 | 309 | 26,7* | 0,087 |
| Benzoato di fenile [33] | 198 | 342 | 29,0* | 85 |
| p.Toluilato di metile [34] | 212 | 305 | 29,8* | 98 |
| o.Ftalaldeidato di etile [32] | 178 | 339 | 37,7* | 111 |
| Salolo [33] | 214 | 316 | 16,1* | 51 |
| Betolo [15] | 264 | 366 | 18,0* | 49 |

| Nitroderivati | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nitrobenzene [35] | 123 | 278,6 | 22,45 | 0,080 |
| α o.Nitrotoluene [36] | 137 | 268,9 | 20,0* | 74 |
| β o. » | » | 262,4 | 26,9* | 0,105 |
| m. » [28] | » | 289 | 24,2* | 84 |
| p. » [7] | » | 325 | 27,4* | 85 |
| o.Nitrofenolo [13] | 139 | 315,8 | 26,8 | 85 |
| Nitronaftalina [37] | 173 | 329 | 25,3 | 77 |
| m.Dinitrobenzene [34] | 168 | 363 | 24,8 | 68 |
| 2.4.Dinitrotoluene | 182 | 343 | 26,2 | 76 |
| 2.4.6.Trinitrotoluene | 227 | 352 | 21,4 | 68 |
| o.Cloronitrobenzene [38] | 157,5 | 305,5 | 24,7* | 81 |
| m. » [13] | » | 316,8 | 29,4 | 93 |
| p. » | » | 355 | 21,4 | 60 |
| o.bromonitrobenzene [28] | 202 | 309,5 | 20,9* | 68 |
| m. » | » | 327 | 24,2 | 74 |
| p. » | » | 397 | 27,1 | 68 |
| Azobenzolo [7] | 182 | 342 | 28,5 | 83 |
| Azoossibenzolo [13] | 198 | 307,6 | 21,6 | 70 |

Si vede che, sia considerando il valore 0,105, sia il medio dei valori per l'α e β o.nitrotoluene, 0,089, esso è sempre maggiore di quello spettante al nitrobenzene, quantunque con coefficiente molecolare maggiore. Così per il m.dinitrobenzene ed il 2.4.dinitrotoluene. Si verifica sempre quella eccezione, a cui abbiamo accennato.

| Ammine e derivati | M | T | r | ΔS |
|---|---|---|---|---|
| Anilina [4] | 93 | 266 | 39,9 | 0,150 |
| p.Toluidina [7] | 107 | 312,5 | 39,7 | 127 |
| Dimetilanilina [39] | 121 | 275 | 25,9 | 94 |
| Difenilamina [35] | 169 | 324 | 23,9 | 73 |
| Benzilanilina [24] | 183 | 309,5 | 21,8* | 70 |
| p.Cloroanilina [13] | 127,b | 342 | 37,2 | 109 |
| Tribromoanilina [24] | 330 | 395 | 14,4 | 36 |

Per l'anilina De Forcrand diede due valori del calore di fusione 20,95 e 39,9 e come più probabile il secondo. Il valore di $\Delta S$ fa pure ritenere esatto questo.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chetoni | | | | |
| Acetofenone ([17]) | 120 | 292,5 | 33,1 | 0,113 |
| Benzofenone ([7]) | 182 | 321 | 23,55* | 73 |
| Benzile ([19]) | 210 | 368 | 22,15 | 60 |
| Aloderivati degli idrocarburi | | | | |
| p.Diclorobenzene ([13]) | 147 | 325,5 | 29,9 | 0,092 |
| Triclorobenzene ([38]) | 151 | 339,5 | 25,8* | 76 |
| p.Clorobromobenzene ([34]) | 191,5 | 340 | 25,1* | 73 |
| p.Dibromobenzene ([7]) | 236 | 358 | 20,45 | 57 |
| Esaclorobenzene ([40]) | 285 | 500 | 25,9* | 52 |
| Esaidroesaclorobenzene | 291 | 430 | 22,2* | 52 |
| p.Clorotoluene ([34]) | 126,5 | 280 | 27,8* | 99 |
| p.Bromo » ([17]) | 171 | 299,5 | 21,3 | 71 |
| p.Iodo » ([38]) | 216 | 307 | 18,7* | 61 |
| m.Dicloroxilene ([23]) | 175 | 307 | 26,7 | 87 |
| o. » | » | 328 | 29,0 | 88 |
| p. » | » | 373 | 32,7 | 88 |
| o.Tetracloroxilene | 244 | 359 | 21,0 | 59 |
| p. » » | » | 368 | 22,1 | 60 |
| o.Dibromo » | 264 | 350 | 21,45 | 61 |
| β Cloronaftalina ([38]) | 162,5 | 327 | 21,75* | 66 |
| Bromo » | 207 | 332 | 17,8* | 53 |
| Iodo » | 254 | 327 | 14,15* | 43 |
| Aloderivati dei fenoli | | | | |
| o.Clorofenolo ([28]) | 128,5 | 280 | 20,2* | 0,072 |
| m. » | » | 301,5 | 21,7* | 72 |
| p. » | » | 310 | 22,2* | 72 |
| o.Bromo » ([41]) | 173 | 286 | 17,3* | 60 |
| p. » » ([5]) | » | 336 | 20,0* | 60 |
| Dibromofenolo ([41]) | 252 | 285 | 13,9 | 49 |
| s.Tribromofenolo ([24]) | 331 | 366 | 13,4 | 37 |

Come si vede in queste ultime serie, si verifica molto bene la regola generale, secondo la quale gli isomeri presentano uguali valori della variazione di entropia nella fusione, come vedremo anche per il processo di vaporizzazione.

Tale regola permette di calcolare il calore di fusione di un composto, quando si conosca il valore di $\Delta S$ per uno dei suoi isomeri della stessa serie. Così noi possiamo calcolare i calori di fusione dei veri acidi cinnamici, l'ordinario e l'allocinnamico; poichè Storbe e Schonberg dimostrarono che i prodotti sopraindicati, coi punti di fusione 58° e 42°, non sono acidi isocinnamici omogenei, ma dei miscugli cristallini (soluzioni solide) di due a tre acidi contenenti sempre un eccesso dell'acido a punto di fusione inferiore, che funziona da solvente, i quali miscugli possono dissociarsi separando gli acidi a punto di fusione superiore. Il prodotto invece. che fonde a 68° è dell'acido allocinnamico puro, e costituisce un individuo chimico distinto dagli acidi isocinnamici, e ciascuno dei tre acidi è un isomero dell'acido cinnamico ordinario, fondente a 133°. Possiamo quindi dedurre, partendo dal valore 0,084 per i due acidi fondenti a 42° e 68° i calori di fusione degli acidi cinnamico ordinario e allocinnamico, e troviamo per il primo 34,10, per il secondo 28,64, valori ambedue superiori a quelli degli acidi isocinnamici, i cui calori di fusione essendo pochissimo differenti fra loro, si spiega come quei due corpi cristallizzino facilmente assieme.

La detta relazione generale delle isomerie dimostra che il valore della variazione dell'entropia nel cambiamento di stato dipende soltanto dalla massa relativa della moleeola e dalla funzione chimica, ma non dalla sua struttura atomica. Ciò è confermato da quest'altra osservazione. Se consideriamo i valori della variazione di entropia nella fusione per il p. diclorobenzene, il p.dibromobenzene, e per il p.clorobromobenzene, osserviamo che, mentre il coefficiente molecolare di quest'ultimo è medio aritmetico fra i coefficienti dei due primi, anche il suo valore di $\Delta S$ è esattamente medio aritmetico fra quelli di due primi.

Dalla detta relazione generale per gli isomeri di una stessa serie chimica si deduce che per i termini di un gruppo di isomeri si può scrivere $\frac{r}{T} = \text{cost.}$, e quindi il calore di fusione è proporzionale alla temperatura assoluta di fusione. Ne segue che il massimo calore di fusione corrisponde al composto, che contiene il minor numero di metili sostituenti, come infatti avviene. Su questa conseguenza si ritornerà più avanti parlando del processo di vaporizzazione.

Nella fusione soltanto per i corpi isomeri si verifica esattamente la legge di Trouthon $\frac{Mr}{T}$= cost. Mentre in generale essa non si verifica nemmeno per i termini di una stessa serie omologa. Sopra 140 composti il valore del rapporto di Trouthon varia fra 4,2 e 44. Le maggiori divergenze si riscontrano nella serie degli acidi grassi, dove sopra 14 composti il detto rapporto varia fra 7,8 e 44.

Una relazione interessante si riscontra, specialmente nei termini di una serie omologa, ed è che i valori della variazione dell'entropia nella fusione seguono l'ordine di grandezza delle variazioni di volume dell'unità di peso nella fusione, le quali a loro volta misurano il grado di stabilità della forma. Ciò è dimostrato dai seguenti confronti. I valori delle variazioni di volume sono tutti dovuti a Block, tranne quello della nitronaftalina, a Battelli.

| | T | ΔS | Δv |
|---|---|---|---|
| Benzene | 289 | 0,108 | 0,1309 |
| P.Xilene | 378 | 0,136 | 0,1961 |
| Dibenzile | 325 | 0,090 | 0,0926 |
| Difenilmetano | 299 | 0,084 | 0,0891 |
| Trifenilmetano | 366 | 0,058 | 0,0757 |
| Difenile | 343 | 0,083 | 0,1051 |
| Fenantrene | 373 | 0,067 | 0,0810 |
| Anilina | 266 | 0,150 | 0,1314 |
| p.Toluidina | 312 | 0,127 | 0,0879 |
| p.Diclorobenzene | 325 | 0,092 | 0,1076 |
| p.Bromotoluene | 299 | 0,071 | 0,0884 |
| Iodotoluene | 307 | 0,061 | 0,0763 |
| p.Dibromobenzene | 358 | 0,057 | 0,0765 |
| Nitrobenzene | 273 | 0,080 | 0,0810 |
| Nitronaftalina | 329 | 0,077 | 0,0780 |
| Anetolo | 294 | 0,088 | 0,0707 |
| Timolo | 321 | 0,080 | 0,0709 |
| Acetofenone | 292 | 0,113 | 0,1044 |
| Benzofenone | 321 | 0,073 | 0,0878 |
| A.acetico | 290 | 0,150 | 0,1578 |
| A.fenilacetico | 350 | 0,089 | 0,0845 |
| A.miristico | 327 | 0,145 | 0,1507 |
| Stearico | 337 | 0,141 | 0,1351 |
| Laurinico | 317 | 0,138 | 0,1234 |
| Pelargonico | 285 | 0,067 | 0,0301 |

Come si vede, anche nelle variazioni di volume si riscontra l'anomalia suaccennata nel passaggio dal benzene allo xilene.

La sopra enunciata relazione fra le variazioni dell'entropia e quelle del volume nella fusione non si verifica invece fra termini di serie diverse, specialmente di diversa funzione chimica; come neppure per sali minerali costituiti da ioni diversi, nè per i corpi semplici, anche di uno stesso gruppo, come ho già dimostrato nelle Note precedenti.

Anche per i corpi organici, come già si dimostrò per gli elementi e per i composti minerali non si verifica affatto quanto è ammesso dal Tammann, che cioè i valori della variazione di volume nella fusione risultino nell'ordine di successione di grandezza dei punti di fusione.

Stando alla legge generale, che per gli isomeri di una serie chimica la variazione di entropia nella fusione è la stessa, ed alla ora indicata relazione, si può forse conchiudere che la stessa debba pure essere la variazione di volume per unità di massa, e la stabilità della forma. Si vede che per l'anetolo ed il timolo, con coefficiente molecolare differente solo di due unità, tanto i valori di $\Delta S$ quanto quelli di $\Delta v$ sono pressochè uguali.

## Processo di vaporizzazione.

I dati sperimentali sul calore di vaporizzazione dei composti organici sono più numerosi e più sicuri, che non quelli del calore di fusione.

Anche per il processo di vaporizzazione si verifica la regola generale che per i termini di una serie omologa la variazione dell'entropia diminuisce col crescere del coefficiente molecolare. E non si presenta nemmeno la eccezione che abbiamo osservato per il processo di fusione nel passaggio del benzene e suoi derivati agli omologhi superiori e loro derivati.

Si verifica anche l'altra regola generale, che la variazione di entropia per gli isomeri di una stessa serie è uguale.

| Paraffine | M | T | $r_{2\text{-}3}$ | $\Delta S$ |
|---|---|---|---|---|
| Pentano n. [43] | 72 | 308,7 | 84,9 | 0,275 |
| Isopentano | » | 301 | 81,8 | 272 |
| Essano n. [44] | 86 | 341 | 79,4 | 233 |

| Paraffine | M. | T | $r_{2\text{-}3}$ | $\Delta S$ |
|---|---|---|---|---|
| Diisopropile ([43]) | 86 | 331 | 76,5 | 231 |
| Eptano n. ([44]) | 100 | 371 | 74,0 | 200 |
| Octano n. ([43]) | 114 | 398 | 71,0 | 178 |
| Diisobutile ([45]) | » | 381,5 | 66,4 | 174 |
| Decano (iso) | 142 | 432,4 | 60,85 | 141 |
| Alcooli | | | | |
| Metilico ([35]) | 32 | 339,2 | 261,8 | 0.772 |
| Etilico ([44]) | 46 | 351,1 | 204,3 | 582 |
| Propilico n. ([26]) | 60 | 370,2 | 163,8 | 443 |
| Isopropilico ([7]) | » | 355,6 | 159,4 | 448 |
| Butilico n. p. ([46]) | 74 | 390 | 143,2 | 367 |
| » n. s. | » | 373,2 | 136,2 | 365 |
| Isobutilico | » | 381,2 | 138,4 | 363 |
| Trimetilcarbinolo | » | 356 | 130,4 | 367 |
| Isobutilcarbinolo i. | 88 | 404,6 | 125,1 | 309 |
| Amilico attivo | » | 403 | 124,7 | 309 |
| » terziario ([45]) | » | 379,1 | 117,1 | 309 |
| Eptilico n. ([46]) | 116 | 449,1 | 105 | 234 |
| Ottilico n. | 130 | 469 | 97,5 | 208 |
| » s. | » | 453 | 94,5 | 208 |
| Cetilico ([47]) | 242 | 623 | 58,5 | 94 |
| Allilico ([45]) | 58 | 369,7 | 163.3 | 442 |
| Derivati alogenici | | | | |
| Cloruro di metile ([48]) | 50,5 | 273 | 96,9 | 0,192 |
| » » etile ([21]) | 64,5 | 285,5 | 83,0* | 134 |
| » » amile ([6]) | 106,5 | 359 | 56,3 | 146 |
| Bromuro di etile ([7]) | 109 | 311 | 61,0 | 136 |
| » » amile ([8]) | 151 | 360 | 48,3 | 128 |
| Joduro di metile ([49]) | 142 | 315,2 | 46,1 | 146 |
| » » etile | 156 | 344,3 | 46,9 | 136 |
| » » amile ([6]) | 198 | 370 | 47,5 | 128 |
| Eteri semplici e misti | | | | |
| Dietilico ([26]) | 74 | 307,8 | 88,8 | 0,288 |
| Etil n. propilico ([50]) | 88 | 333 | 82,7 | 248 |
| Etilisobutilico | 102 | 352 | 74,9 | 213 |
| Amilico ([47]) | 158 | 449 | 69,4 | 155 |
| Tioeteri | | | | |
| Solfuro di metile ([41]) | 62 | 310,5 | 103,4* | 0,333 |
| Solfocianuro di metile ([51]) | 73 | 403,5 | 122,4* | 303 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tioeteri** | | | | | | |
| Solfuro di etile ([41]) | 90 | 364 | 81,4* | 224 | | |
| Bisolfuro di metile | 94 | 387 | 92,7* | 240 | | |
| Disolfuro di fenile ([52]) | 218 | 334 | 32,3* | 096 | | |
| Solfossido diisobutilico | 841 | 341 | 34,7* | 102 | | |
| Solfone » | 290 | 290 | 26,7* | 092 | | |
| Solfossido diisoamilico | 310 | 310 | 36,3* | 117 | | |
| Solfone » | 304 | 304 | 15,5* | 051 | | |
| **Ammine** | | | | | | |
| Etil ammina ([9]) | 45 | 290 | 146,2 | 0,505 | | |
| Dietil- ([53]) | 73 | 331 | 91,0 | 275 | | |
| Amil- ([54]) | 87 | 368 | 98,75 | 268 | | |
| Dipropilamina | 101 | 379 | 75,7 | 165 | | |
| Diisobutilamina | 129 | 413 | 65,85 | 159 | | |
| **Nitroderivati** | | | | | | |
| Nitrometano ([6]) | 61 | 374 | 114,75 | 0.307 | | |
| Nitroetano | 75 | 387 | 92,0 | 238 | | |
| Nitrobenzene ([45]) | 123 | 484 | 79,15 | 164 | | |
| **Nitrili** | | | | | | |
| Aceto nitrile ([45]) | 41 | 354,5 | 170,7 | 0,486 | | |
| Propio- | 55 | 370,2 | 134,4 | 363 | | |
| Butiro- | 69 | 390,4 | 114,9 | 294 | | |
| Valero- ([54]) | 83 | 414 | 95,95 | 232 | | |
| Capro- ([45]) | 97 | 429,5 | 88,1 | 205 | | |
| Benzo- ([7]) | 103 | 464 | 87,7 | 189 | | |
| **Acidi** | | | Mis. calor. | | Mis. ebull. | |
| Formico ([35]) | 46 | 374 | 120,5 | 0,322 | 115,7* | 0,309 |
| Acetico ([7]) | 60 | 391 | 97,0 | 249 | 99,3* | 0,254 |
| Propionico n. ([45]) | 74 | 412,6 | 91,4 | 221 | 96,3* | 0,233 |
| Butirrico n. | 88 | 436,2 | 114,0 | 261 | 95,9* | 0,220 |
| » (iso) | » | 427 | 111,5 | 261 | — | — |
| Valerianico n. | 102 | 457,6 | 103,1 | 225 | — | — |
| » (iso) | » | 449,5 | 101,0 | 225 | — | — |

Le misure ebullioscopiche sono del Beckmann ([55]). Come si vede esse portano a valori di $\Delta S$ decrescenti secondo la regola generale; non così le calorimetriche. Fra queste ne abbiamo di Berthelot e Ogier, e di Louguinine che darebbero per l'a. acetico 0,217 e 0,229,

probabilmente troppo bassi, altre di Brown darebbero per l'a. propionico n. il valore 0,312, evidentemente troppo alto.

Queste divergenze dalla regola generale si spiegano colle proprietà speciali, che i primi termini di detta serie presentano nella vaporizzazione. Così mentre per tutti gli altri liquidi il calore di vaporizzazione decresce continuamente col crescere della temperatura di vaporizzazione, per l'a. acetico esso cresce fino a 110° circa, poi diminuisce; ciò probabilmente per dissociazioni, che avvengono nel liquido, come hanno dimostrato le ricerche di Ramsay, di Trouthon, di Louguininе e di De Forcrand. Per l'a. acetico alla temperatura di ebollizione normale il liquido sarebbe formato di molecole $(C_2H_4O_2)n$, essendo n maggiore di 1,64. Al momento del cambiamento di stato le molecole diventano $(C_2H_4O_2)_{1\cdot 64}$ per semplificarsi maggiormente a temperatura più alta e dare le molecole $C_2H_4O_2$. Ora è lecito supporre che anche per altri termini di questa serie succedano di questi fenomeni. Cosicchè sulla variazione di entropia non influirebbe solo il processo della vaporizzazione, ma anche quello della dissociazione della molecolà associata.

| Eteri composti | M | T | $r_{2,3}$ | ΔS |
|---|---|---|---|---|
| Formiato di metile [50] | 60 | 305 | 113,7 | 0,373 |
| » di etile [43] | 74 | 327,4 | 97,0 | 296 |
| Acetato di metile | » | 330 | 98,1 | 297 |
| Formiato di propile | 88 | 354 | 87,2 | 246 |
| Acetato di etile | » | 350,2 | 86,2 | 246 |
| Propionato di metile | » | 352,5 | 87,2 | 247 |
| Carbonato dimetilico [45] | 90 | 363,3 | 87,9 | 242 |
| Formiato di isobutile [46] | 102 | 371,2 | 80,1 | 216 |
| Quattro isomeri | » | — | — | 216 a 0,214 |
| Formiato di isoamile | 116 | 396.2 | 73.75 | 0.186 |
| Sei isomeri | » | — | — | 0.186 a 0.188 |
| Carbonato dietilico [45] | 118 | 399,3 | 72.85 | 182 |
| Acetato di isoamile [56] | 130 | 412 | 66,35 | 161 |
| Cinque isomeri | » | — | — | 157 a 0.163 |
| Propionato di isoamile [46] | 144 | 433.6 | 65.3 | 150 |
| Due isomeri | » | — | — | 150 |
| Ossalato di etile [45] | 146 | 458.2 | 67.6 | 147 |
| Butirrato di isoamile [46] | 158 | 442.4 | 61.8 | 140 |
| Tre isomeri | » | — | — | 133 a 0.136 |
| Valerato di isoamile [56] | 172 | 480.5 | 56,2 | 117 |
| Due isomeri | » | — | — | 121 a 0.122 |
| Nonilato di etile [46] | 216 | 500 | 50.1 | 100 |

Aldeidi e derivati

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| A.acetica ([6]) | 44 | 293.8 | 136.4 | 0.464 |
| Acetale ([45]) | 118 | 375.9 | 66.2 | 176 |
| Paraldeide | 132 | 396 | 75.0 | 189 |
| Cloralio | 147.5 | 370,7 | 54.1 | 146 |
| Idrato di cloralio ([6]) | 165,4 | 369.5 | 132.3 | 358 |
| Benzaldeide | 106 | 451,6 | 86.55 | 192 |

Vediamo alla paraldeide, trimero dell'aldeide, corrisponde un valore di $\Delta S$ notevolmente inferiore. Anche quello per la fusione corsponde per ordine di grandezza al coefficiente molecolare della paraldeide, mentre per l'aldeide sarebbe troppo piccolo.

Si osserva che l'aggiunta di acqua di idratazione al cloralio fa aumentare notevolmente il valore di $\Delta S$. Se dai valori di $\Delta S$ del cloralio e dell'idrato noi calcoliamo quello per le molecole d'acqua di idratazione, considerata come separantesi da sola, noi troviamo 37.78 da cui si deduce per $\Delta S$ per grammo 2,099, superiore a 1,458, che si calcola come variazione di entropia nella vaporizzazione dell'acqua alla temperatura $T=369,5$. Questo si spiega con ciò che nella vaporizzazione dell'idrato di cloralio, dobbiamo considerare anche l'energia necessaria alla separazione dell'acqua dal cloralio, e nel caso dello idrato di cloralio questa dissociazione alla temperatura dell' ebolizione è completa, tanto che cloralio e idrato di cloralio hanno lo stesso punto di ebollizione.

A risultati analoghi si arriva per la variazione della entropia nella fusione dei sali ed acidi idrati. Ho trovato nel mio precedente studio per la detta variazione nella fusione dell'acqua di cristallizzazione del cloruro di calcio il valore 0,220, Prendendo per base che, aumentando di I° il punto di fusione del ghiaccio con un conveniente aumento di pressione, il calore di fusione decresce di cai. 0.66 (Plank), si calcola per la temperatura $T=301,5$, punto di fusione di $CaCl_2+6H_2O$, il calore di fusione 60,54, e quindi $\Delta S=0,200$, valore inferiore, per quanto di poco, a quello sopra calcolato, poichè anche qui bisogna tener conto della dissociazione dell'acqua dal sale anidro.

Dalle determinazioni di Thomsen risultando che, anche pei sali di costituzione analoga il calore di idratazione medio per molecola d'acqua è assai diverso per i diversi sali, se ne conchiude che an-

che il valore di $\Delta S$ per l'acqua di cristallizzazione debba essere diverso per i diversi sali, ed in genere, composti idratati. Difatti se lo si calcola per l'acido solforico monoidrato $H_2SO_4+H_2O$, si trova 0,400 valore molto superiore a quello, che si calcola nel modo suddetto per la temperatura $T=281,5$, cioè 0,262. Il che si spiega col fatto che l'affinità dell'acqua per l'acido solforico è molto più energica che non per i sali anidri.

Anzi si può arrivare ad un risultato quantitativo interessante. Secondo le determinazioni di Thomsen il calore di idratazione medio per molecola d'acqua sarebbe per il $CaCl_2$ cai. 3625, per $H_2SO_4$ cai. 6776; il loro rapporto 1,86. I valori di $\Delta S$ nella fusione per molecola d'acqua sarebbero rispettivamente 3,96 e 7,20; il loro rapporto 1,81, assai bene concordante col precedente. Ciò si spiega col modo di determinazione del calore di idratazione, il quale si deduce dalla differenza fra i calori di soluzione del composto anidro e dell'idrato divisa per il numero di molecole d'acqua. Ora quel calore di soluzione comprende anche il calore di fusione dell'acqua di cristallizzazione. Si vede che due ordini di misure così differenti portano a risultati quantitativi così concordanti.

| Chetoni e derivati | M | T | $r_{2\cdot3}$ | $\Delta S$ |
|---|---|---|---|---|
| Acetone [57] | 58 | 329.6 | 125.3 | 0.380 |
| Metiletilchetone [45] | 72 | 352.5 | 103.5 | 293 |
| Dietilchetone | 86 | 375.5 | 90.5 | 241 |
| Due isomeri | » | — | — | 237 a 0.242 |
| Metiletilchetoxima | 87 | 470.7 | 115.7 | 246 |
| Metilbutilchetone | 100 | 400.6 | 82.9 | 207 |
| Dipropilchetone | 114 | 417 | 75.9 | 182 |
| Metilessilchetone | 128 | 446 | 71.1 | 159 |
| Ossidi di mesitile | 98 | 401.4 | 85.7 | 214 |
| **Olefine e cicloparaffine** | | | | |
| Amilene (iso) [6] | 70 | 285.5 | 75.0 | 0.263 |
| Cicloessano [7] | 84 | 354.1 | 86.95 | 246 |
| Metilcicloessano [44] | 98 | 371 | 75.7 | 204 |
| » (iso) | » | 364 | 81.7 | 222 |
| Dimetilessametilene | 112 | 391.5 | 71.7 | 183 |
| Diamilene [6] | 140 | 438 | 49.5 | 113 |

Aloderivati del metano e omologhi

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cloruro di metilene ([58]) | 85 | 313 | 75.3 | 0.241 |
| » » etilene ([59]) | 98.95 | 357 | 85.4 | 239 |
| » » etilidene | » | 330 | 67.0 | 232 |
| Cloroformio ([7]) | 119.4 | 334 | 58.9 | 176 |
| Tricloroetilene ([60]) | 131.4 | 355 | 56.6* | 159 |
| Tetracloruro di carbonio | 153.8 | 349.7 | 46.5 | 132 |
| Cloropicrina ([51]) | 164.4 | 386 | 50.2 | 130 |
| Tetracloretilene ([60]) | 165.8 | 377.5 | 51.6* | 137 |
| Tetracloretano | 167.8 | 413 | 54.4* | 132 |
| Pentacloretano | 202.3 | 425 | 43.6* | 103 |

Alcoli bivalenti e derivati

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ossido di etilene ([6]) | 44 | 287 | 138.6 | 0.482 |
| Glicol ([45]) | 62 | 470.4 | 190.9 | 404 |
| Metilal ([58]) | 76 | 315 | 89.9 | 285 |

Derivati del cianogeno

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acido cianidrico ([6]) | 27 | 293 | 210.7 | 0.719 |
| Cloruro di cianogeno | 61.5 | 285,7 | 135,0 | 472 |
| Cianogeno ([48]) | 52 | 273 | 103,0 | 377 |

Idrocarburi aromatici

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Benzene ([49]) | 78 | 353.2 | 93.8 | 0.266 |
| Toluene ([50]) | 92 | 383.2 | 86.2 | 225 |
| p.Xilene | 106 | 411.5 | 81.1 | 197 |
| m. » | » | 412.9 | 82.3 | 199 |
| o, » | » | 417.6 | 82.5 | 198 |
| iso m.etilbenzene ([66]) | » | 407.7 | 76.4 | 187 |
| Mesitilene | 120 | 435.7 | 71.75 | 165 |
| Propilbenzene | » | 430.2 | 71.75 | 167 |
| Pseudocumene | » | 441 | 72.8 | 165 |
| Cimene | 134 | 448 | 66.3 | 148 |
| Pinene ([35]) | 136 | 432 | 71.2 | 165 |

Aloderivati

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fluobenzene ([43]) | 96 | 358 | 79,3 | 0.221 |
| Clorobenzene | 112.5 | 405 | 74.1 | 183 |
| Clorcicloessano (*a*) | 118.5 | 415 | 74.9 | 180 |
| Bromobenzene | 157 | 429.2 | 57.9 | 134 |
| Jodobenzene | 204 | 461.4 | 46.3 | 100 |

(*a*) Ho collocato questo composto in questa serie per analogie di formola.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Fenoli e derivati** | | | | |
| Fenolo [61] | 94 | 456 | 135.7 | 0.300 |
| m. Cresolo [45] | 108 | 474.6 | 100.5* | 212 |
| Anetolo | 148 | 506.5 | 71.5 | 141 |
| Timolo [61] | 150 | 503 | 73.6* | 146 |
| **Alcoli aromatici** | | | | |
| Cicloessanolo [50] | 108 | 478.5 | 98.5 | 0.206 |
| A. Benzilico [6] | 100 | 484.1 | 108.1 | 249 |
| Mentolo [34] | 156 | 485 | 75.9* | 156 |
| **Ammine** | | | | |
| Anilina [45] | 93 | 456 | 104.1 | 0.229 |
| O. Toluidina | 107 | 470.7 | 95.1 | 202 |
| Metilanilina [56] | » | 466.8 | 95.5 | 205 |
| Dimetilanilina[45] | 121 | 464.7 | 81.0 | 174 |
| Dimetil o. toluidina | 136 | 457 | 70.3 | 153 |
| **Chetoni aromatici** | | | | |
| Acetofenone [45] | 120 | 476.7 | 77.2 | 0,162 |
| Canfora [62] | 152 | 477 | 74.2* | 155 |
| Fencone [63] | » | 465.5 | 72.4* | 155 |
| Mentone [62] | 154 | 479 | 73.7* | 154 |
| Benzile [21] | 210 | 620 | 74.1* | 119 |
| **Composti eterociclici** | | | | |
| Piridina [45] | 79 | 388.5 | 101.5 | 0.261 |
| Piperidina | 85 | 378.8 | 88.9 | 235 |
| α Picolina [54] | 93 | 402,0 | 90.75 | 226 |
| Chinolina [21] | 129 | 505,0 | 90.2* | 179 |

Altre conseguenze generali si possono dedurre dall'esame dei valori della variazione di entropia, nei cambiamenti di stato di aggregazione, nelle diverse serie di composti.

Negli idrocarburi, a parità di coefficiente molecolare, essi sono poco differenti nelle diverse serie chimiche.

Nei composti di carbonio, idrogeno ed ossigeno, a parità di coefficiente molecolare i massimi valori di detta variazione si hanno per gli alcooli saturi, tanto della serie alifatica, che aromatica, i minimi per gli acidi grassi saturi. Quelli degli eteri composti e dei chetoni, poco differenti fra loro, sono pressochè medii fra i suddetti. Ora si

osserva che negli alcoli saturi, a parità di coefficiente molecolare, corrisponde il maggior numero di atomi nella molecola, e cioè la minor massa atomica media, agli acidi grassi il minimo numero e la maggior massa rispettivamente.

Ho già accennato altrove (2) come nè la relazione di Trouthon, nè quella di De Henn e W. Ramsay Young si verificano in generale per le sostanze organiche. Dall'esame fatto qui di 182 composti risulta che la legge di Trouthon si verifica esattamente per gli isomeri; invece il rapporto $\frac{r}{T}M$ varia in generale fra 15,8 e 31,7, salendo fino a 59,1 per l'idrato di cloralio, e scendendo fino a 10,5 per il solfone diisoamilico.

Si verifica abbastanza bene la detta legge nelle serie seguenti: Idrocarburi, paraffine, olefine, aromatici, dove sopra 24 termini il detto rapporto varia solo fra 19,8 e 22,4; alcoli saturi, non saturi e bivalenti, dove sopra 16 termini varia fra 24,7 e 27,2, nitrili, sopra 6 termini varia fra 19,3 e 20,3; ammine aromatiche, sopra 7 termini varia fra 20.8 e 21,6; eteri composti, dove sopra 40 termini varia fra 20,9 e 22,4; chetoni, sopra 9 termini varia fra 20,4 e 22,0.

Dall'applicazione più o meno rigorosa, che si può fare della regola di Trouthon, risulta ad ogni modo che la variazione di entropia nella vaporizzazione diminuisce col crescere del numero degli atomi di carbonio nella molecola dei composti di una serie omologa. Per quelle serie, per le quali essa si verifica, si potranno sempre scrivere delle espressioni della forma generale:

$$\frac{r}{T} = \frac{K}{M} = \frac{K}{(12+2)n + 16n_1 + 14n_2 \pm m}$$

in cui $K$ è la costante di Trouthon per ciascuna serie, $n$ il numero di atomi di carbonio, $n_1$ di ossigeno, $n_2$ di azoto ed m un numero intero positivo o negativo.

Così per la serie degli idrocarburi saturi, dove la regola di Trouthon si verifica, si può dire, rigorosamente, e K=20, si avrebbe la espressione

$$\frac{r}{T} = \frac{20}{14n+2}$$

Con essa si calcola per il metano (M = 16) il valore 1,250, che va d'accordo per ordine di grandezza con quelli dell'acqua 1,430 e del-

l'ammoniaca 1,341. Essendo T = 109 risulta r = 136,25. come calore di vaporizzazione del metano alla temperatura di — 164°.

Così per l'acetilene (M = 26) si calcola ΔS = 0.769, che va d'accordo per ordine di grandezza con quello di HCN (M = 27), 0,719. Quindi essendo T = 190°,6 si deduce il calore di vaporizzazione dell'acetilene 146,6 alla temperatura di — 82°,4. Abbiamo così un metodo generale per calcolare il calore di vaporizzazione dei composti di una serie, di cui si abbia la costante di Trouthon.

A proposito della legge di Trouthon debbo far notare che se si applicano i dati sperimentali più attendibili, di cui oggi si dispone sui calori specifici, si trova che non si verifica una relazione di J. Duclaux (64), fondata sopra detta legge. Secondo questa relazione la entropia allo stato di vapore per atomo o molecola-grammo, dovrebbe per i corpi semplici e per i liquidi, fortemente associati, essere uguale al doppio della costante di Trouthon, e cioè 42. Veramente non si comprende perchè debba esistere una relazione semplice fra la variazione d'entropia nella vaporizzazione e l'entropia totale alla temperatura di ebollizione, tanto più se, come fa il Duclaux, per calcolare questa si usa un'espressione, in cui si considera il solo calore di riscaldamento. La relazione di Duclaux è fondata, come pur troppo anche altre recenti, sulla universalità della legge di Trouthon, intesa nel senso più largo ed applicata a tutti i corpi, semplici e composti, minerali ed organici. Ora che questa universalità non sussista lo dimostra il fatto che corpi, anche costituiti dagli stessi elementi, e aventi lo stesso coefficiente molecolare, se di differente funzione chimica presentano differenze notevoli nei valori della variazione di entropia nei cambiamenti di stato.

Invece abbiamo dimostrato ampiamente che alla relazione generale fra i coefficienti molecolari e dette variazioni soddisfano tutti i composti di una stessa serie omologa, e che alla relazione periodica fra i coefficienti atomici e dette variazioni soddisfino i corpi semplici, possiamo ancora confermarlo con recenti risultati sul calore di vaporizzazione.

E. von Wartenberg (65) ha calcolato dalla curva delle tensioni di vapore fra 1205° e 1317° per il Silicio, tanto amorfo che cristallizzato, il calore di vaporizzazione riferito alla molecola-grammo 44000, da cui si deduce riferito al grammo 1570, e quindi ΔS=0,987

a T = 1590° circa, che non è però quella di ebollizione alla pressione di un'atmosfera.

A. Wenhelt e Musceleanu (66) hanno determinato mediante riscaldamento elettrico. ed usando un catodo Wenhelt, il calore di vaporizzazione di alcuni metalli, che diamo qui sotto coi corrispondenti valori della variazione di entropia, aggiungendovi quella del silicio, quantunque soltanto approssimata.

| | M | T | $r_{2-3}$ | ΔS |
|---|---|---|---|---|
| Magnesio | 24 | 1373 | 1700 | 1,238 |
| Silicio | 28 | 1590 | 1570 | (0,987) |
| Zinco | 63,4 | 1191 | 365,8 | 0,307 |
| Cadmio | 112,4 | 1051 | 181,0 | 0,172 |
| Mercurio | 200,6 | 633 | 63,6 | 0,100 |
| Bismuto | 208 | 1693 | 161,5 | 0,095 |

Come si vede questi risultati verificano abbastanza bene la relazione periodica fra variazioni di entropia e coefficienti atomici.

Dalla relazione sopra stabilita per le isomerie e da un'espressione, a cui è giunto Casale (67) per calcolare approssimativamente il punto di ebollizione degli idrocarburi della serie del metano, si possono dedurre delle conseguenze sui calori di vaporizzazione di essi. Secondo Casale, l'aumento della temperatura di ebollizione per gli omologhi del metano può essere dato in funzione di quella assoluta del metano 109°,2 e del numero di atomi *n* di carbonio mediante l'espressione

$$\Delta = \frac{109.2}{n^a}$$

cosicchè la temperatura di ebollizione assoluta di un composto della detta serie può essere data da una somma di tali termini, in ciascuno dei quali si sostituisca ad *n* il numero di atomi di carbonio, con un esponente *a* corrispondente a ciascuno dei nuclei $-CH_3$ $-CH_2-$, $=CH-$, $=C=$, legati ai metili sostituenti, esponente, che aumenta col diminuire degli atomi di H nel nucleo. Potremo quindi esprimere la variazione di entropia nella vaporizzazione di un idrocarburo con

$$\Delta S = \frac{r}{\sum \frac{109.2}{n^a}}$$

Siccome per gli isomeri ΔS ha lo stesso valore, ne segue che il calore di vaporizzazione negli idrocarburi isomeri diminuirà col dimi-

nuire della temperatura di ebollizione, cioè col diminuire del numero di atomi di H nei nuclei, e col crescere di quello dei metili sostituenti, essendo il calore di vaporizzazione proporzionale alla temperatura assoluta di ebollizione, come già sopra si è accennato.

Invece la variazione di entropia, ossia la quantità di calorico, secondo la definizione datane altrove (1) necessaria per il cambiamento di stato, è indipendente dalla costituzione molecolare, e dipende solo dalla grandezza del coefficiente molecolare e dalla funzione chimica.

Altre conseguenze interessanti si possono dedurre mediante la regola delle isomerie. Il calore totale di vaporizzazione è la somma dei calori esterno ed interno. Il primo si può rappresentare colla nota espressione $Aup$, in cui $A$ è l'equivalente termico dell'unità di lavoro, $u$ il volume differenziale fra vapore e liquido, $p$ la pressione; per il secondo furono date diverse espressioni, fra le quali quella di Crompton-Dieterici:

$$1{,}9878\ C\ \frac{T}{m}\ \text{l. n.}\ \frac{d}{D}$$

in cui C è una costante per ciascun corpo, T la temperatura assoluta del vapore saturo, D la sua densità e $d$ la densità del liquido. Quindi potendosi in luogo di D porre

$$\frac{0{,}08955}{2{,}016}M,$$

la variazione dell'entropia può essere espressa da

$$\frac{r}{T} = \frac{Aup}{T} + 1{,}9878\ \frac{C}{M}\ \text{l.n}\ \frac{d}{0{,}04477M}$$

Ora secondo Kopp il volume molecolare allo stato liquido per i composti isomeri si può ritenere uguale, e quindi costante anche $\frac{d}{M}$. Per la costante di Dieterici (68) alla temperatura di ebollizione si sono trovati valori molto concordanti per i composti isomeri; così per i due pentani 1,70 e 1,68, per due essani 1.73; per due octani 1,81 e 1,79; per formiato di etile e acetato di metile 1,76 e 1,78; per formiato di propile, acetato di etile e propionato di metile 1,87 - 1,80 —1,79; per acetato di propile, propionato di etile e isobutirrato di metile 1,83 — 1,84 — 1,81.

D'altra parte ho sopra dimostrato che anche $\frac{r}{T}$ è uguale per i composti isomeri. Si può quindi conchiudere che per essi deve pure

essere uguale, ad una stessa pressione, il valore di $\frac{u}{T}$; cioè l'aumento di volume nella vaporizzazione dei composti isomeri risulta proporzionale alla temperatura assoluta di vaporazione. E siccome si può ritenere che le molecole negli stati liquidi e aeriforme siano uniformemente distribuite nello spazio da esse occupato, e che il numero di molecole non varii (69), così, almeno per i composti isomeri si verrebbe alla conclusione che l'aumento di volume nel passaggio dallo stato liquido allo aeriforme, rappresentante lo aumento di distanza fra le molecole, è proporzionale alla temperatura assoluta di ebollizione. Or a produrre questo aumento di distanza intramolecolare, cioè a vincere l'attrazione fra le molecole ed aumentare l'ampiezza delle loro oscillazioni, occorre un consumo di energia, che si ritrova come energia di posizione allo stato aeriforme (Mills). Questo aumento di energia è fornito dalla parte principale del calore di vaporizzazione, poichè il calore esterno rappresenta in generale meno di $^1/_{10}$ del totale, quindi si perviene anche per questa via, come precedentemente, alla conclusione, che per i composti isomeri il calore di vaporizzazione deve essere proporzionale alla temperatura assoluta di ebollizione.

Accennerò infine, poichè la formola di de Forcrand (70):

$$\frac{(l+S)M}{T} = 30$$

in cui $l$ è il calore di liquefazione, $s$ quello di solidificazione, è stata in qualche caso da taluno adoperata per calcolare il calore di cambiamento di stato (8), che, come ho già detto in altra Nota ([2]) per i composti minerali, essa non si verifica nemmeno per i composti organici. Sopra 21 sostanze, per le quali si hanno i calori di fusione e di vaporizzazione, si verifica detta formola approssimativamente solo per 3 o 4; ed in generale la presunta costante di de Forcrand varia fra 20,7 e 40.

Concluderò con qualche considerazione generale sui risultamenti ottenuti. Dai dati sperimentali, sopra esposti, si vede che nei cambiamenti di stato di aggregazione dei composti omologhi, col crescere del peso molecolare relativo diminuisce l'energia termica (calore) richiesta, mentre aumenta la temperatura (livello termico) dell'isoterma corrispondente, ad una data pressione; quindi decresce la variazione di entropia o di calorico.

Invece la regola generale, a cui si è giunti per gli isomeri di una stessa serie omologa, stabilisce che, rimanendo costante la massa della molecola ed il numero e la natura degli atomi, che la costituiscono, la variazione di entropia nei cambiamenti di stato risulta la stessa, nonostante la natura diversa dei legami e dei nuclei, che, nelle ipotesi chimiche della costituzione delle molecole degli isomeri, si suppongono, per spiegare le diverse proprietà chimiche e fisiche di essi; mentre variano il calore di cambiamento di stato, e la temperatura, a cui questo avviene, tanto che si trova che per gli isomeri di struttura, i valori più alti di dette due grandezze corrispondono sempre al composto a catena normale in confronto dei suoi isomeri a catena ramificata, e negli isomeri di posizione, della serie aromatica, al composto *para*.

Per contro noi vediamo che a composti, anche di formola identica, oppure di ugual peso molecolare, costituiti da atomi degli stessi elementi, se appartengono a serie omologhe diverse, e specialmente di diversa funzione chimica, corrispondono valori diversi della variazione di entropia.

Parrebbe quindi che si dovessero considerare nello spazio come individui, piuttosto che le molecole chimiche, gli atomi, e che sulle proprietà fisiche e chimiche dei corpi influiscano la proporzione numerica degli atomi di diversa natura nell'unità di spazio, ed il loro modo di aggruppamento. Consideriamo il processo della fusione. La temperatura di fusione, secondo Lindemann ([17]) è caratterizzata per tntti i corpi solidi dalla condizione, che a quella temperatura le ampiezze delle oscillazioni degli atomi intorno alla loro posizione di equilibrio diventano dello stesso ordine di grandezza della distanza media degli atomi. Risulta da quanto sopra detto che nei composti omologhi influisce sulla temperatura di fusione la proporzione numerica degli atomi di diversa natura, cosicchè, crescendo quella degli atomi di carbonio e di idrogeno, aumenta la temperatura, alla quale si verifica la condizione indicata dal Lindemann, però diminuisce il calore di fusione, e quindi la variazione di entropia. Negli isomeri invece sia di struttura che di posizione, appartenenti ad una stessa serie omologa, influisce sulla temperatura e sul calore di fusione, però nello stesso senso, il modo di aggruppamento degli atomi; invece ne è indipendente la variazione di entropia. Cosicchè per il

composto *normale* e per il *para* la suddetta condizione si verificherebbe a temperatura più alta, che per gli altri isomeri rispettivi.

Infine le relazioni generali trovate ed il risultamento che i valori della variazione di entropia nella fusione e nella vaporizzazione per i termini di ciascuna serie omologa sono compresi entro determinati limiti, possono servire di ausilio per stabilire il peso molecolare relativo di un composto e per classificarlo. Sebbene non si sia potuto finora stabilire delle espressioni, che rappresentino come varii in funzione del peso molecolare o del numero degli atomi di carbonio e degli altri componenti la grandezza della variazione dell'entropia nei cambiamenti di stato, tranne che per le poche serie, per le quali si verifica con sufficiente approssimazione la regola di Trouthon.

*
* *

Citazioni Bigliografiche — Si riportano soltanto quelle che non si trovano nelle tabelle di Landolt e Bornsetin, e nei tre volumi delle *Tables Annuelles*.

(1) Rend. Lincei XXIV (5) 1915, Gazz. Chim. Ital. XLV (1915). N. Cim VI (1915) - (2) N. Cim. VI (1916) - (3) Zeit. Phys. Chem, V (1890) (4) de Forcrand - (5) Eykmann - (6) Berthelot - (7) medio di 2 valori - (8) Massol e Faucon C. R. 1909, 1911. - (9) Gauthier. - (10) Stohmann e Wilsing. - (11) Fisher. - (12) Garelli e Calzolari. (13) Bruner. - (14) Zeit. Phys, Chem. 75 1913. - (15) Tammann. - (16) Paternò e Mannelli. - (17) Louguinine e Dupout, - (18) Ruber e Sketelis. - (19) Bogojalewsky. - (20) Beekmanu e Waentz. - (21) Beckmann. - (22) Medio di 7 valori. - (23) Colson. - (24) Robertson. (25) Bruni e Gorni. - (26) medio di quattro valori. - (27) Bruni. - (28) Jona. - (29) Mascarelli e Pestalozza. - (30) Garelli e Montanari. - (31) Roth. - (32) Bruni e Mascarelli. - (33) Garelli e Gorni. - (34) Anwers. - (35) medio di 3 valori. - (36) Ostromisslewsky. - (37) Battelli. - (38) Bruni e Padoa - (39) Ampola e Rimatori. - (40) Mascarelli e Babiui. - (41) Werner. - (42) medio di 5 valori. - (43) Sydney e Jouug. - (44) Mabery e Goldstein. - (45) Louguinine. - (46) Brown. - (47) Favre e Silbermann. - (48) Chappuis.. - (49) Andrews. - (50) Nagomow e Rotinjans. - (51) Walden. - (52) Biltz. - (53) Nadeidine - (54) Kalehnberg - (55) Zeit. Anorg. Chem. 74 - (56) R. Schiff - (57) Wirtz - (58) Berthelot e Ogier - (59) Jahn - (60) W. Hartmann - (61) R. Meyer e Jaeger - (62) Beckmann, Fuchs e Gerhardt (63) Rimini e Olivari - (64) C. R. 1912 CLV - (65) Zeit. Anorg. Chem. (79) - (66) Ber. Deut. Phys. Ges. (14). - (67) Gazz. Chim. Ital. 1915. - (68) Ann. Phys. (4) 25 (1908) - (69) Journ. Amer. Chom. Soc. XXI 1909. - (70) Ann. Chim. Phys (7) 28 1903. - (71) Beri. Ber. 12 (1910), 13,22 (1911) Phys, Zeit. II (1910), 12 (1911).

Palermo. Ottobre 1916.

*Responsabile* **Emanuele Paternò**

*Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.*

# INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Voi. XLVI

# F



# G



# L



# M



# O



# P



# Q



# R



# S

## T



## U



## V

# INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLVI

## A



## B



## C



## D



## E

## T



## V